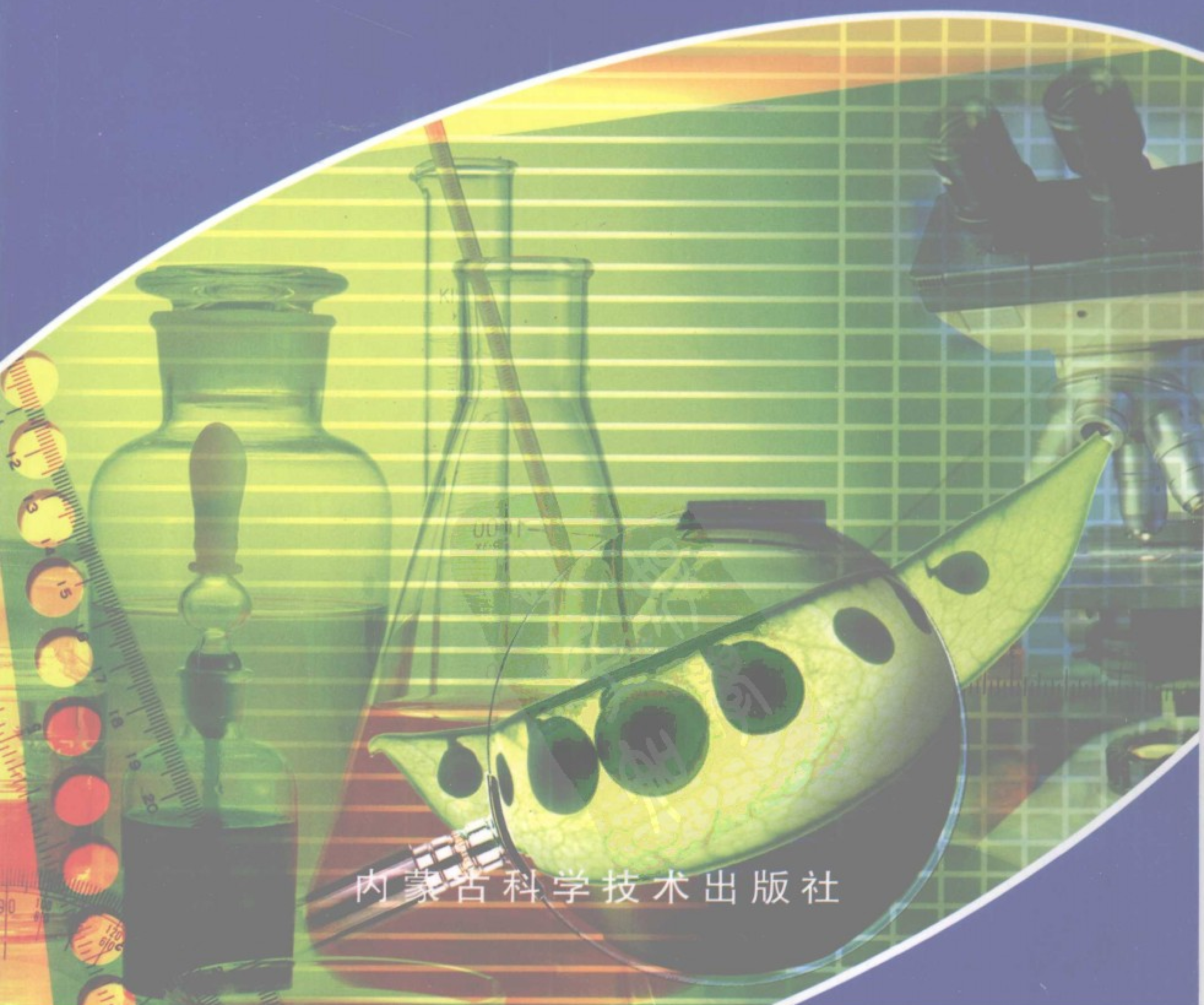
# 高斯量子化学
## 计算与应用

靳瑞发 龙梅 编著



内蒙古科学技术出版社

责任编辑：刘　冲
封面设计：魏雪丹






ISBN 978-7-5380-1845-5
定价：36.00元

# 高斯量子化学计算与应用

靳瑞发 龙梅 编著



内蒙古科学技术出版社

图书在版编目（CIP）数据

高斯量子化学计算与应用/靳瑞发，龙梅编著. 一赤峰：内蒙古科学技术出版社，2009.4

ISBN 978-7-5380-1845-5

Ⅰ.高… Ⅱ.①靳…②龙… Ⅲ.量子化学一计算方法 Ⅳ.0641.12

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2009）第 060619 号

出版发行：内蒙古科学技术出版社
地　　址：赤峰市红山区哈达街南一段 4 号
邮　　编：024000
电　　话：（0476）8231924
出 版人：额敦桑布
责任编辑：刘冲
封面设计：魏雪丹
印　　刷：赤峰中正制作印务有限公司
字　　数：302 千
开　　本：787×1092　1/16
印　　张：13.5
版　　次：2009 年 4 月第一版
印　　次：2009 年 4 月第 1 次印刷
定　　价：36.00 元



# 前　　言

量子化学是用量子力学原理研究原子、分子和晶体的电子层结构化学键理论、分子间作用力、各种光谱、波谱和电子能谱的理论，以及无机和有机化合物、生物大分子和各种功能材料的结构和性能关系的科学。它是以量子力学为理论基础，计算机为主要计算工具来研究物质的微观结构与宏观性质的关系，用于解释物质和化学反应所具有的特性的内在本质。它为我们开辟了同向微观世界的又一个途径，以往我们只能在实验室，通过实验了解化学反应的过程与结果，或通过仪器设备检测、跟踪化学反应的动态。现在，通过理论化学计算，有可能了解瞬息之间发生的化学反应，或预测某些激发态与过渡态的几何构型，还有可能了解生物大分子中某一活性位的电荷转移。理论化学还成为药物分子设计、新型材料研究等领域的强有力的工具。

作为 Gaussian03 量子化学计算的入门书，可作为高年级本科生的量子化学计算选修课的教材。本书前半部分主要介绍量子化学计算方法，后半部分主要是侧重于 Gaussian03 应用，主要参考了《G03 使用说明》中译本（ZORK 译）和英文原本；《Explorer Chemistry with Electronic Structure Methods》中译本（ZORK 译）和英文原本；高斯使用指南（郭勇编）。同时介绍常用软件 Gaussian View, Chem Draw 的使用。本书共分 16 章：第 1 章简要介绍量子化学计算的基本理论；第 2 章介绍半经验分子轨道计算方法；第 3 章介绍量子化学从头计算；第 4 章介绍密度泛函理论；第 5~8 章介绍 Gaussian03 的功能、安装和运行、输入文件的创建的方法、输出文件的解释；第 9~16 章介绍 Gaussian03 的应用，包括结构优化、频率计算、单点能计算、理论模型的选择、化学反应和反应性、激发态的计算及溶液中的计算。结合 Gaussian03 程序的自带练习，提出一些在计算过程中的个

人的建议。部分内容来自大话西游论坛，厦门大学量化论坛，北京大学量化论坛。

本书由靳瑞发、龙梅编著，其中 5~8 章和 12~16 章由靳瑞发编著，1~4 章和 9~11 章由龙梅编著。在本书的编写过程中得到了单位领导和有关部门的大力支持。本书作者在此向所有支持和帮助过本书编写和出版的单位和个人表示衷心的感谢。

由于作者水平有限，书中的缺点错误在所难免，欢迎读者批评指正。

作　者

2008 年 10 月



# 目　录



# 第一章　量子化学计算基本理论

## 1.1　Schrödinger 方程及两个近似

### 1.1.1　Schrödinger 方程

量子化学计算的理论依据是 Schrödinger 方程。确定任何一个分子的可能稳定状态的电子结构和性质，在非相对论近似下，必须求解 Schrödinger 方程：

$$\hat{H}|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle \tag{1.1}$$

其中 $\hat{H}$ 为分子体系的 Hamiltonian 算符，$|\Phi\rangle$ 是体系的波函数，它是电子坐标 $\mathbf{r}$ 和核坐标 $\mathbf{R}$ 的函数（用加粗字体表示矢量）。分子坐标系如图 1–1 所示。

第 $i$ 个电子和第 $A$ 个原子核之间的距离为 $r_{iA} = |\mathbf{r}_{iA}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$；第 $i$ 个电子和第 $j$ 个电子之间的距离为 $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$；第 $A$ 个原子核和第 $B$ 个原子核之间的距离为 $R_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$。采用原子单位制，含有 $N$ 个电子和 $M$ 个原子核的体系的 Hamiltonian 算符可表示如下：

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{M}\frac{1}{2M_A}\nabla_A^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{M}\sum_{B>A}^{M}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \tag{1.2}$$

其中 $M_A$ 是原子核 $A$ 的质量；$Z_A$ 是核 $A$ 的原子序数；$\nabla_i^2$ 和 $\nabla_A^2$ 分别是电子和核的 Laplacian 算符。上式中的第一项是电子的动能算符，第二项是核的动能算符；后三项分别是电子和核的 Coulomb 吸引势能、电子之间的排斥势能和核之间的排斥势能。

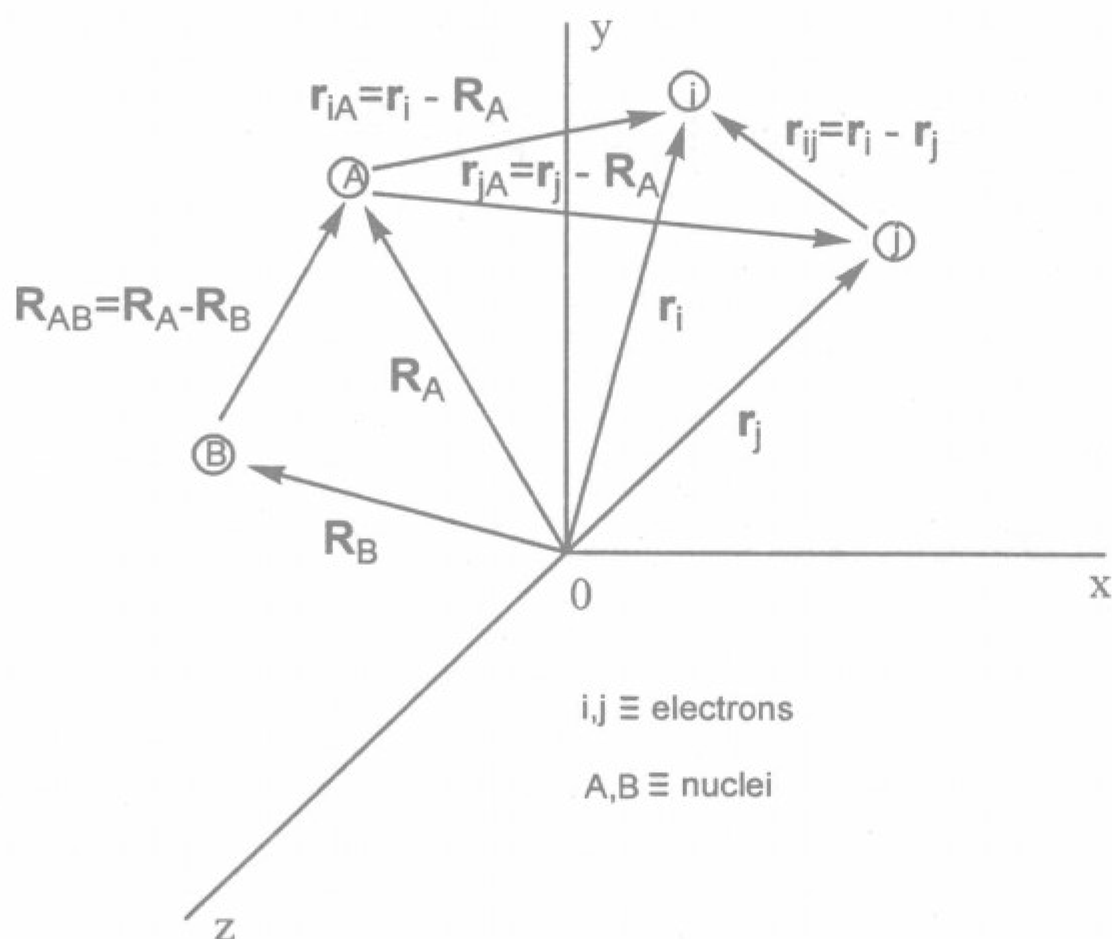



**图 1-1** 分子坐标系示意图

### 1.1.2 Born-Oppenheimer 近似（绝热近似，定核近似）

由于原子的质量比电子大 $10^3$～$10^5$ 倍，分子中电子运动的速度比原子核快得多。因此在求解电子运动问题时，可以把电子近似看作是在固定核构型的势能场中运动，即 Born-Oppenheimer 近似或绝热近似。这样式（1.2）中的第二项就可以忽略，最后一项可以看作常数。由于算符加上任何常数的效果只是把该常数加到本征值中，而对本征函数没有影响，所以可以定义电子的 Hamiltonian 算符为：

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{r_{ij}} \tag{1.3}$$

电子波函数 Schrödinger 方程的解：

$$\hat{H}_{\text{elec}}\Phi_{\text{elec}}(\{\mathbf{r}_i\};\{\mathbf{R}_A\}) = E_{\text{elec}}(\{\mathbf{R}_A\})\Phi_{\text{elec}}(\{\mathbf{r}_i\};\{\mathbf{R}_A\}) \tag{1.4}$$

$E_{\text{elec}}$ 和 $\Phi_{\text{elec}}$ 都以核的坐标为参变量，即对于不同的核构型，它们分别具有不同的数值和函数形式。在核固定近似条件下体系的总能量可以表示为：

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{elec}} + \sum_{A=1}^{M}\sum_{B>A}^{M}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \tag{1.5}$$

同理，由于电子运动比核快很多，可以认为核是在快速运动的电子形成的平均势场中运动，因此定义核的 Hamiltonian 算符为：

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\text{nucl}} &= -\sum_{A=1}^{M}\frac{1}{2M_A}\nabla_A^2 + \left\langle -\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{r_{ij}}\right\rangle + \sum_{A=1}^{M}\sum_{B>A}^{M}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\ &= -\sum_{A=1}^{M}\frac{1}{2M_A}\nabla_A^2 + E_{\text{elec}}(\{\mathbf{R}_\text{A}\}) + \sum_{A=1}^{M}\sum_{B>A}^{M}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\ &= -\sum_{A=1}^{M}\frac{1}{2M_A}\nabla_A^2 + E_{\text{tot}}(\{\mathbf{R}_\text{A}\})\end{aligned} \tag{1.6}$$

核运动的 Schrödinger 方程为：

$$\hat{H}_{\text{nucl}}\Phi_{\text{nucl}}(\{\mathbf{R}_A\}) = E\,\Phi_{\text{nucl}}(\{\mathbf{R}_A\}) \tag{1.7}$$

其中 $E$ 是 Born-Oppenheimer 近似的体系总能量，包括电子的能量、分子的振动能、转动能和平动能。体系总的波函数可以表示如下：

$$\Phi(\{\mathbf{r}_i\};\{\mathbf{R}_A\}) = \Phi_{\text{elec}}(\{\mathbf{r}_i\};\{\mathbf{R}_A\})\Phi_{\text{nucl}}(\{\mathbf{R}_A\}) \tag{1.8}$$

### 1.1.3 Hartree-Fock 单电子近似

自从量子力学诞生以来，寻求电子 Schrödinger 方程的近似解就一直是量子化学工作者们工作的中心任务，而求解这一问题的核心就是 Hartree-Fock 近似。由于受 Pauli 排斥原理的限制，多电子波函数必须满足反对称的要求，因此单 Slater 行列式可以用来表示最简单的反对称波函数。

$$\begin{aligned}\left|\Psi_0\right\rangle &= (N!)^{-1/2}\begin{vmatrix}\chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_1)\\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_2)\\ \vdots & \vdots & & \vdots\\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_N)\end{vmatrix}\\ &= \left|\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2)\cdots\chi_k(\mathbf{x}_N)\right\rangle\end{aligned} \tag{1.9}$$

$\chi = \psi(\mathbf{r})\alpha(\omega)$ or $\psi(\mathbf{r})\beta(\omega)$ 表示电子的自旋轨道，$\mathbf{x} = \{\mathbf{r}, \omega\}$ 表示电子的空间－自旋坐标。根据变分原理，任何满足边界条件的归一化波函数对应的 Hamiltonian 算符的期望值都是体系真实基态能量的上限，所以描述体系的最优波函数使得其能量取最小值

$$E_0 = \left\langle \Psi_0 \middle| \hat{H} \middle| \Psi_0 \right\rangle \tag{1.10}$$

其中 $\hat{H}$ 是全电子 Hamiltonian 算符。通过选取一系列自旋轨道，将 $E_0$ 最小化，我们可以推导得出 Hartree-Fock 方程，即单电子算符的本征方程：

$$f(i)\chi(\mathbf{x}_i) = \varepsilon\chi(\mathbf{x}_i) \tag{1.11}$$

$$f(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{r_{iA}} + \upsilon^{\mathrm{HF}}(i) \tag{1.12}$$

其中 $f(i)$ 是有效单电子算符，叫做 Fock 算符；$\upsilon^{\mathrm{HF}}(i)$ 是第 $i$ 个电子受到其他电子的平均排斥势能。

Hartree-Fock 近似的本质意义就在于把复杂的多电子问题转化成单电子问题，其中把电子之间的排斥势能项作平均化处理。

## 1.2 闭壳层的 Hartree-Fock-Roothaan 方程

### 1.2.1 自旋限制的自旋轨道

在闭壳层分子体系中，含有偶数个电子，自旋向上（$\alpha$）和自旋向下（$\beta$）的电子数相等，所以可以近似 $\alpha$ 电子和 $\beta$ 电子的自旋轨道的空间部分是对应相同的：

$$\chi_i(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi_j(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \quad \text{or} \\ \psi_j(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \tag{1.13}$$

闭壳层的自旋限制的基态 Slater 行列式为：

$$\left|\Psi_0\right\rangle = \left|\chi_1\chi_2 \ \cdots \ \chi_{N-1}\chi_N\right\rangle = \left|\psi_1\overline{\psi}_1\cdots\psi_a\overline{\psi}_a\cdots\psi_{N/2}\overline{\psi}_{N/2}\right\rangle \tag{1.14}$$

$\psi$ 是自旋轨道的空间部分，行列式中的 $\psi_1 = \psi_1(\mathbf{r})\alpha(\omega)$，$\overline{\psi}_1 = \psi_1(\mathbf{r})\beta(\omega)$。

我们可以通过对自旋函数积分，将 Hartree-Fock 方程 $f(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_1) = \varepsilon_i\chi_i(\mathbf{x}_1)$ 转化为空间轨道的本征方程形式：

$$\left[\int d\omega_1\alpha^*(\omega_1)f(\mathbf{x}_1)\alpha(\omega_1)\right]\psi_j(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_j\psi_j(\mathbf{r}_1) \tag{1.15}$$

其中 $f(\mathbf{x}_1) = h(\mathbf{r}_1) + \sum_c^N \int d\mathbf{x}_2\chi_c^*(\mathbf{x}_2)r_{12}^{-1}(1-\hat{P}_{12})\chi_c(\mathbf{x}_2)$，$\hat{P}_{12}$ 是置换算符，表示把电子 1 和 2 的坐标互换。令 $f(\mathbf{r}_1) = \int d\omega_1\alpha^*(\omega_1)f(\mathbf{x}_1)\alpha(\omega_1)$，则闭壳层的空间 Hartree-Fock 本征方程可以表示为

$$f(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_j\psi_j(\mathbf{r}_1) \tag{1.16}$$

其中 $f(\mathbf{r}_1) = h(\mathbf{r}_1) + \sum_a^{N/2} \int d\mathbf{r}_2\psi_a^*(\mathbf{r}_2)r_{12}^{-1}(2-\hat{P}_{12})\psi_a(\mathbf{r}_2)$

### 1.2.2 闭壳层 Hartree-Fock-Roothaan 方程

因为我们已经消除了自旋，所以分子轨道的计算问题就变成了求解空间轨道的积分一微分方程（1.16）问题。人们试图寻求该方程的数值解，因为数值解在原子的计算中比较普遍，然而目前还没有实际可行的程序能求得分子的本征方程的数值解。Roothaan 的主要贡献就是通过引入一组已知的空间基函数，将以上微分方程转化为线性代数方程，并利用标准矩阵技术求解。

我们引入$K$个形式已知的基函数$\{\phi_\mu(\mathbf{r})|\mu=1,2,\cdots,K\}$，并将分子轨道波函数向该函数集合展开：

$$\psi_i=\sum_{\mu=1}^{K}C_{\mu i}\phi_\mu \qquad i=1,2,\cdots,K \tag{1.17}$$

如果基函数集合是完备的，则该展开式必是体系精确的分子轨道波函数，但是实际上我们只能选择有限个基函数，所以如何选择尽可能合理的分子轨道展开式就显得非常重要。这里我们只是简单介绍 HFR 方程的基本原理。

根据上式，计算 Hartree-Fock 分子轨道问题就转化为计算展开系数$C_{\mu i}$的问题。将式（1.17）代入 Hartree-Fock 方程（1.16），并将$\mu$改为$\nu$得到

$$f(1)\sum_{\nu}^{K}C_{\nu i}\phi_\nu(1)=\varepsilon_i\sum_{\nu}^{K}C_{\nu i}\phi_\nu(1) \tag{1.18}$$

方程两边左乘一个$\phi_\mu^*(1)$并积分，可以将积分—微分方程转化为如下矩阵方程

$$\sum_{\nu}^{K}C_{\nu i}\int d\mathbf{r}_1\phi_\mu^*(1)f(1)\phi_\nu(1)=\varepsilon_i\sum_{\nu}^{K}C_{\nu i}\int d\mathbf{r}_1\phi_\mu^*(1)\phi_\nu(1) \tag{1.19}$$

定义重叠矩阵$\mathbf{S}$，其矩阵元为

$$S_{\mu\nu}=\int d\mathbf{r}_1\phi_\mu^*(1)\phi_\nu(1) \tag{1.20}$$

重叠矩阵是一个$K\times K$的 Hermitian 矩阵，由于一般情况下基函数是归一化且线性独立的，但并不是彼此正交的，因此重叠矩阵元满足：$0\le|S_{\mu\nu}|\le 1$，即重叠矩阵的对角元素是单位 1，而非对角元素的绝对值小于 1。非对角元素的符号取决于两个基函数的符号，以及它们空间上的相对取向和距离。

定义 Fock 矩阵$\mathbf{F}$，其矩阵元为

$$F_{\mu\nu}=\int d\mathbf{r}_1\phi_\mu^*(1)f(1)\phi_\nu(1) \tag{1.21}$$

Fock 矩阵也是一个 $K \times K$ 的 Hermitian 矩阵，Fock 算符是单电子算符，以任一组单电子函数为基可以给出其矩阵表示。

根据以上定义的重叠矩阵 $\mathbf{S}$ 和 Fock 矩阵 $\mathbf{F}$，可以将式（1.19）写作如下形式

$$\sum_{\nu}^{K} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu}^{K} S_{\mu\nu} C_{\nu i} \qquad i = 1, 2, \cdots, K \tag{1.22}$$

这一系列都叫做 Hartree-Fock-Roothaan 方程，或者更简单地写成单矩阵方程形式

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC\varepsilon} \tag{1.23}$$

其中 $\mathbf{C}$ 是由展开系数 $C_{\mu i}$ 组成的 $K$ 阶方阵

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1K} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2K} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ C_{K1} & C_{K2} & \cdots & C_{KK} \end{pmatrix} \tag{1.24}$$

而 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 是由轨道能 $\varepsilon_i$ 组成的一个对角矩阵

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & & & \\ & \varepsilon_2 & & 0 \\ & 0 & \ddots & \\ & & & \varepsilon_K \end{pmatrix} \tag{1.25}$$

注意：矩阵 $\mathbf{C}$ 的每一列都对应于一个分子轨道的展开式。

引入密度矩阵的概念 $P_{\lambda\sigma} = \sum_{a}^{N/2} 2C_{\lambda a} C_{\sigma a}^{*}$，则 Fock 矩阵可以表示如下

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} &= H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{a}^{N/2} \sum_{\lambda\sigma}^{K} C_{\lambda a} C_{\sigma a}^{*} \left[ 2(\mu\nu|\sigma\lambda) - (\mu\lambda|\sigma\nu) \right] \\ &= H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{\lambda\sigma}^{K} P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu) \right] \end{aligned} \tag{1.26}$$

$H_{\mu\nu}^{\text{core}} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^{*}(1) h(1) \phi_{\nu}(1)$ 包括电子动能及其与核的吸引势能；双电子积分 $(\mu\nu|\sigma\lambda) = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_{\mu}^{*}(1) \phi_{\nu}(1) r_{12}^{-1} \phi_{\lambda}^{*}(2) \phi_{\sigma}(2)$。由于 Fock 矩阵依赖于密度矩阵，也就是依赖于展开系数矩阵，所以 HFR 方程是非线性的，即

$$\mathbf{F(C)C = SC\varepsilon} \tag{1.27}$$

需要用迭代的方法进行求解。

## 1.3 开壳层的Hartree-Fock-Roothaan方程

对于开壳层体系分子而言，存在两种可能的电子排布方法，一种是自旋限制Hartree-Fock 理论，通常以 RHF 来表示，即对于由 $N'$个原子核和 $N$ 个电子组成的分子体系，2p 个电子填充在闭壳层轨道$\{\Phi_i, i = 1,2,3,\cdots,p\}$，另外($N$-2p)个电子填充在开壳层轨道 $\{\Phi_j, j = p+1, p+2,\cdots,N-2p\}$中。该理论与闭壳层类似，其 HFR 方程为：

$$F^c C_k = \sum_j SC_j \varepsilon_{jk}$$

$$\gamma F^0 C_m = \sum_j SC_j \varepsilon_{jm}$$

其中 $C_k$ 和 $C_m$ 分别为闭壳层和开壳层分子轨道的系数矩阵。第二种是自旋非限制Hartree-Fork 理论，以 UHF 来表示。在该理论下，空间轨道被分为$\alpha$，$\beta$两套，分别记为$\Psi_i^\alpha$和$\Psi_i^\beta$ (i=1,2,3…,$N$)，从而对于由 N′原子核和 N 个电子组成的分子体系(其中含有 p 个$\alpha$电子、q 个$\beta$电子，p+q=$N$)，在该理论下，两套分子轨道$\Psi_i^\alpha$和$\Psi_i^\beta$将由两套不同的组合系数加以确定：

$$\Psi_i^\alpha = \sum_\mu c_{\mu i}^\alpha \Phi_\mu$$

$$\Psi_i^\beta = \sum_\mu c_{\mu i}^\beta \Phi_\mu$$

$c_{\mu i}^\alpha$与$c_{\mu i}^\beta$线性无关。类似地，按照闭壳层体系处理方法得到：

$$\sum_{\nu=1}^{M}(F_{\mu i}^\alpha - \varepsilon_i^\alpha S_{\mu\nu})C_{\mu i}^\alpha = 0$$

$$\sum_{\nu=1}^{M}(F_{\mu i}^\beta - \varepsilon_i^\beta S_{\mu\nu})C_{\mu i}^\beta = 0$$

其中 Fock 矩阵定义为：

$$F_{\mu\nu}^\alpha = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda,\sigma=1}^{N}\left[(P_{\lambda\sigma}^\alpha + P_{\lambda\sigma}^\beta)\langle\mu\nu|\lambda\sigma\rangle - P_{\lambda\sigma}^\alpha\langle\mu\lambda|\nu\sigma\rangle\right]$$

$$F_{\mu\nu}^{\beta} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda,\sigma=1}^{N}\left[(P_{\lambda\sigma}^{\beta} + P_{\lambda\sigma}^{\beta})\langle\mu\nu|\lambda\sigma\rangle - P_{\lambda\sigma}^{\beta}\langle\mu\lambda|\nu\sigma\rangle\right]$$

密度矩阵定义为：

$$P_{\mu\nu}^{\alpha} = \sum_{i=1}^{\alpha_{ecc}} c_{\mu i}^{\alpha} c_{\nu i}^{\alpha} \qquad P_{\mu\nu}^{\beta} = \sum_{i=1}^{\alpha_{ecc}} c_{\mu i}^{\beta} c_{\nu i}^{\beta}$$

而重叠矩阵 S、单电子 Hamilton 矩阵 $H_{\mu\nu}^{core}$ 与闭壳层分子体系一致。

## 1.4 电子相关问题

**Hartree-Fock（HF）**理论包含了交换相关，但用 HF 近似处理多电子问题时忽略了瞬时的电子相关作用，所以导致其应用具有一定的局限性，在处理某些特殊的体系时会出现不合理甚至错误的结果。非相对论近似下体系 Schrödinger 方程精确能量与 HF 方法的基组极限能量之差，一般称为相关能。处理这一电子相关问题的方法被称为电子相关方法或后自洽场（Post-SCF），其中包括组态相互作用理论(CI)，微扰理论(MP)，密度泛函理论(DFT)和偶合簇理论(CC)等。

组态相互作用（Configuration Interaction，CI）是最早提出的计算电子相关能的方法之一。基本思想就是在以多电子波函数（Slater 行列式）构成的基中将多电子体系 Hamiltonian 算符对角化。

通过求解 HFR 方程可以得到 HF 分子轨道波函数 $\{\psi_i(\mathbf{r})|\mathrm{i}=1,2,\cdots,K\}$，对应于自旋轨道波函数 $\{\chi_i|i=1,2,\cdots,2K\}$，从而构造基态 Slater 行列式波函数 $|\Psi_0\rangle$：

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_a\chi_b\cdots\chi_N\rangle = |\psi_1\overline{\psi}_1\cdots\psi_a\overline{\psi}_a\cdots\psi_{\mathrm{N/2}}\overline{\psi}_{\mathrm{N/2}}\rangle \qquad (1.28)$$

我们可以通过构造激发行列式（excited determinant），即用（$2K-N$）个未占据的自旋轨道（用脚标 $r,s,t,\ldots$ 表示）分别取代行列式中 $N$ 个占据的自旋轨道（用脚标 $a,b,c,\ldots$ 表示），取代时满足最大一致性原则。例如：单激发行列式 $|\Psi_a^r\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_r\chi_b\cdots\chi_N\rangle$，双激发行列式 $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_r\chi_s\cdots\chi_N\rangle$，依此类推。可以证明，这些行列式之间满足正交归一化条件。

由此可以将多电子波函数$\left|\Phi\right\rangle$展开为上述行列式波函数的线性组合（CI 展开）：

$$\left|\Phi\right\rangle=\sum_{i}c_{i}\left|\Psi_{i}\right\rangle=c_{0}\left|\Psi_{0}\right\rangle+\sum_{ar}c_{a}^{r}\left|\Psi_{a}^{r}\right\rangle+\sum_{\substack{a<b\\r<s}}c_{ab}^{rs}\left|\Psi_{ab}^{rs}\right\rangle+\sum_{\substack{a<b<c\\r<s<t}}c_{abc}^{rst}\left|\Psi_{abc}^{rst}\right\rangle+\cdots \tag{1.29}$$

根据线性变分法，将体系 Schrödinger 方程转化为如下矩阵方程

$$\mathbf{Hc}=\mathrm{E}\mathbf{c} \tag{1.30}$$

求解该方程包括确定 Hamiltonian 算符在以函数$\left\{\left|\Psi_{i}\right\rangle\right\}$为基的矩阵表示的矩阵元$H_{ij}=\left\langle\Psi_{i}\right|\hat{H}\left|\Psi_{j}\right\rangle$，并将该矩阵对角化，从而求得一系列本征值 E 和相应的展开系数。其中数值最小的本征值对应于基态的能量，倒数第二小的对应于第一激发态的能量，依此类推。

完全组态相互作用（Full CI）是一种严格的变分性计算，即能够给出体系精确能量的上限；具有“大小一致性”，即由多个粒子组成的体系的总能量与粒子个数成正比。然而，由于 Full CI 展开式极其庞大，几乎对除最小分子之外的所有体系的计算都不切实际。因此，人们多采用不完全的 CI（截断的 CI）计算，即只在 HF 基础上考虑了有限的电子激发。如 CIS 表示仅考虑单激发行列式；CISD 表示考虑单、双激发行列式，等等。但是，这种截断的 CI 计算不具备大小一致性条件。



由此可以将多电子波函数$|\Phi\rangle$展开为上述行列式波函数的线性组合（CI 展开）：

$$|\Phi\rangle = \sum_i c_i |\Psi_i\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \cdots \quad (1.29)$$

根据线性变分法，将体系 Schrödinger 方程转化为如下矩阵方程

$$\mathbf{Hc} = \mathrm{E}\mathbf{c} \quad (1.30)$$

求解该方程包括确定 Hamiltonian 算符在以函数$\{|\Psi_i\rangle\}$为基的矩阵表示的矩阵元$H_{ij} = \langle\Psi_i|\hat{H}|\Psi_j\rangle$，并将该矩阵对角化，从而求得一系列本征值 E 和相应的展开系数。其中数值最小的本征值对应于基态的能量，倒数第二小的对应于第一激发态的能量，依此类推。

完全组态相互作用（Full CI）是一种严格的变分性计算，即能够给出体系精确能量的上限；具有“大小一致性”，即由多个粒子组成的体系的总能量与粒子个数成正比。然而，由于 Full CI 展开式极其庞大，几乎对除最小分子之外的所有体系的计算都不切实际。因此，人们多采用不完全的 CI（截断的 CI）计算，即只在 HF 基础上考虑了有限的电子激发。如 CIS 表示仅考虑单激发行列式；CISD 表示考虑单、双激发行列式，等等。但是，这种截断的 CI 计算不具备大小一致性条件。



# 第二章　半经验分子轨道计算方法

## 2.1　从头算法与半经验头算法对比

### 2.1.1　从头算法与半经验头算法的关系

当 Hartree-Fock 方程：$F\psi_i = \in^{SCF} \psi_i$ 中，分子轨道$\Psi_i$取为原子轨道$\phi_u$的线性组合：

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^{K} C_{\mu i}\phi_\mu \qquad i = 1, 2, \cdots, K$$

这是，F-F 方程变为 Roothaan 方程的形式：

$$\sum_{\nu}^{K} F_{\mu\nu}C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu}^{K} S_{\mu\nu}C_{\nu i} \qquad i = 1, 2, \cdots, K$$

如果求解方程组时，不使用实验数据将积分参数化，也不忽略任何种类的积分，而计算所有的积分来求解 Roothaan 方程，就是从头计算法。

但是，积分（$\mu\nu|\lambda\sigma$）可能是单中心的、双中心的，也可能是三四中心的。由于许多双电子积分是多中心的，而且双电子积分的数目随基函数（AO）的数目而迅速增加。因此，虽然理论上，无论分子中有多少电子，Roothaan 方程都是可求解的。但是实际上，从头计算的工作量是极其巨大和困难的。所以，即使将来（计算机进一步发展），对于很大的多原子分子，要做日常的从头计算，也不是很乐观的。

因此，产生了自恰场分子轨道理论的各种计算方案。本章的目的就是简要地介绍这些近似方法与从头计算的关系，各种近似的方法在近似程度上的差别。差别的根本在于如何处理上面出现的单电子积分和双电子积分上。有的令其为零，有的令其为某个参数（即为半经验方法）。我们将按近似方法的粗糙程度的递减顺序来介绍各种半经验近似的自洽场方法。

### 2.1.2　价电子近似

价电子近似是所有半经验计算方法中共有的近似。

内层电子充满了，均为球形电子云，比较稳定，一般不发生化学反应，通常处理为：内层电子+原子核=原子实（Core）

这时所讨论的问题是在原子实场中进行，电荷 Z 为原子实的电荷，故 Schrödinger 方程要变为：

$$\left\{-\frac{1}{2}\sum_{i}^{价}\nabla_i^2-\sum_{\alpha}\sum_{i}^{价}\frac{Z_{\alpha core}}{r_{\alpha i}}+\sum_{\alpha<\beta}\frac{Z_{\alpha core}\square Z_{\beta core}}{R_{\alpha\beta}}+\sum_{i<j}^{价}\frac{1}{r_{ij}}\right\}\Psi=E\Psi$$

其中Ψ：核处于准静止状态时，价电子总波函数 E：体系总能量，包括原子实间的作用能

$$E=E_{价电子}+E_{实}=E_{价电子}+\sum_{\alpha<\beta}\frac{Z_{\alpha core}\square Z_{\beta core}}{R_{\alpha\beta}}$$

## 2.2 Hückel 分子轨道法简介

这一方法是最粗糙的自洽场分子轨道理论近似方法。

### 2.2.1 价电子近似，σ-π分离近似，π单电子近似

$$H_{\pi}\Psi_i=\varepsilon_i\Psi_i$$

其中 $H_{\pi}$ 是π电子的有效 Hamiltion 算符，非解析形式为：

$$\Psi_i=\sum_i C_{ij}\phi_j\left\{\phi_i\right\}=\left\{\phi_{PZ}\right\}$$

### 2.2.2 变分法处理

久期方程和久期行列式为：

$$\sum_{j=1}^{m}\left(H_{kj}-\varepsilon_i S_{kj}\right)C_{ij}=0\left(k=1,2,\cdots m\right)$$

$$\left|H_{jk}-\varepsilon_i S_{jk}\right|=0$$

### 2.2.3 Hückel 近似

$$H_{jk}=\int\phi_j H_\pi \phi_k d\tau=\begin{cases}\alpha_j----j=k,\text{库仑积分}\\ \beta----j,k\text{相邻}\\ 0----j,k\text{不相邻}\end{cases}$$

$$S_{jk}=\int\phi_j\phi_k d\tau=\left.\begin{cases}1----j=k\\ 0---j\neq k\end{cases}\right\}\text{重叠积分}$$

2.2.4 求解

由久期行列式求出$\varepsilon_1$，进一步由久期方程求出系数，得到$\Psi_i$。例如，对于丁二烯，解得：

$\Psi_1=0.372\phi_1+0.602\phi_2+0.602\phi_3+0.372\phi_4$

$\varepsilon_1=\alpha+1.618\beta$

$\Psi_2=0.602\phi_1+0.732\phi_2-0.732\phi_3-0.602\phi_4$

$\varepsilon_1=\alpha+1.618\beta$

$\Psi_3=0.602\phi_1-0.732\phi_2-0.732\phi_3+0.602\phi_4$

$\varepsilon_1=\alpha-0.618\beta$

$\Psi_4=0.372\phi_1-0.602\phi_2+0.602\phi_3-0.372\phi_4$

$\varepsilon_1=\alpha-1.618\beta$

2.2.5 共轭能（离域能）和分子的稳定性

如丁二烯的共轭能 $E_\pi=2\varepsilon_1+\varepsilon_2=4\alpha+4.472\beta$

离域能 $DE=E_\pi-E_\pi^*=0.472\beta$

2.2.6 键级

$P_{jk}=\sum_i n_i C_{ij}C_{ik}$　　i 为$\varphi_i$标号

对于丁二烯：$P_{12}=P_{34}=0.894$ $P_{23}=0.447$

2.2.7 电荷密度

$(ED)_j=\sum_i n_i C_{ij}^2$

净电荷密度 $q_i=K_j-(ED)j,K_j$ 为原子 j 所提供的电子数

$q_1=q_4=1.000-[2*0.372^2*2+0.602^2]=0.000$

$q_3=q_4=1.000-[2*0.602^2*2+0.372^2]=0.000$

#### 2.2.8　前线分子轨道（FMOT）

FMOT 认为：在发生化学反应时，MO 中最活跃的是 FMO，即 HOMO 和 LUMO 等

对于丁二烯的 HOMO ：$\Psi_2=0.602\phi_1+0.732\phi_2-0.732\phi_3-0.602\phi_4$，所以亲电反应将发生在 1，4 位置上。

对于萘： $\Psi_{HOMO}=0.425(\phi_1-\phi_4+\phi_5-\phi_8)+0.263(\phi_2-\phi_3+\phi_6-\phi_7)$，所以亲电反应易发生在α位（1，4，5，8），而β位亲电活性较差。

### 2.3　改进的 Hückel 分子轨道法（EHMO）

#### 2.3.1　方法概论

（1）价电子近似→单电子近似（无σ-π分离近似）

$H\psi=E\psi$，其中 $H\psi$是单电子哈密顿算符，无解析式。

（2）变分法

$$\sum_{\mu}\left(H_{\mu\nu}-E_{\mu\nu}\right)C_{\mu\nu}=0 \qquad \left|H_{\mu\nu}-E_iS_{\mu\nu}\right|=0$$

（3）库仑积分

$$H_{\mu\nu}=\begin{cases}-I_{\mu}(\text{电离能}) & \text{占据轨道}\\ A_{\mu}(\text{亲和能}) & \text{空轨道}\end{cases}$$

（4）交换积分

I　取算术平均值法　　$H_{\mu\nu}=\frac{1}{2}K\left(H_{\mu\mu}+H_{\nu\nu}\right)S_{\mu\nu}$　常数 K=1.75

ii 取几何平均值法　　$H_{\mu\nu}=K\left(H_{\mu\mu}\cdot H_{\nu\nu}\right)^{1/2}S_{\mu\nu}$

iii　Mulliken 法　　$H_{\mu\nu}=KS_{\mu\nu}$

（5）重叠积分

$$S_{\mu\nu}=\begin{cases}\text{同原子：是}S_{\mu\nu}=\delta_{\mu\nu}\text{正交归一}\\ \text{不同原子：严格计算}\end{cases}$$

（6）解出$\{E_j\}$ 和 $\{C_{j\upsilon}\}$

（7）总能量

$$E_{\text{总能量}}=\sum_j n_jE_j+\sum_{A<B}\frac{Z_A^*Z_B^*}{R_{AB}}$$

### 2.3.2 优缺点

优点：计算简单，参数齐全，轨道类型和能级次序正确。适用于计算含重原子的分子。

缺点：未考虑到电子之间的相互作用，总能量不可靠，区别不开单重态和三重态。

### 2.3.3 EHMO 和 HMO 法的区别

（1）处理全部价电子

（2）根据分子的几何构型和价轨道解析式算出所有的 $H_{\mu\nu}$ 和 $S_{\mu\nu}$

（3）能量以数值形式给出。

### 2.3.4 价轨道电离能的计算公式

$$\text{VOIE}=\text{A}q^2+\text{B}q+\text{C}$$

此式为经验公式，q 是原子的净电荷，A，B，C 是常数

### 2.3.5 重叠积分的计算

用严格的 ab initio 方法计算 $S_{\mu\nu}$时，要用到一个参数：轨道指数$\zeta=Z^*/n^*$, $Z^*$是有效核电荷，$n^*$有效主量子数。常取为：

| 原子 | H | Li | C | N | O | F |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1.2 | 0.65 | 1.625 | 1.95 | 2.275 | 2.425 |
| 轨道 | 1S | | | 2S,2P | | |

## 2.4 Pariser-Parr-Pople(PPP) 法

### 2.4.1 Roothaan 方程

$$\sum_{\nu} C_{\nu}\left\{H_{\mu\nu}+\sum_{\lambda\nu} P_{\lambda\delta}\left[<\mu\nu|\lambda\delta>-\frac{1}{2}<\mu\lambda|\nu\delta>\right]\right\}=\varepsilon\sum_{\nu} C_{\nu} S_{\mu\nu}$$ （ μ=1，2……n）

可简写为：$\sum_{\nu} C_{\nu} F_{\mu\nu}=\varepsilon\sum_{\nu} C_{\nu} S_{\mu\nu}$

$$\sum_{\nu} C_{\nu}\left[F_{\mu\nu}-\varepsilon S_{\mu\nu}\right]=0 \qquad (\nu=1,\ldots\ldots n)$$

从而解出 $\{C_{i\nu}\}$, $\{\varepsilon_i\}$, i 为 MO 标号。其中，矩阵元的名称分别为：$F_{\mu\nu}$为 Fock 矩阵元$<\mu\nu|\lambda\sigma>$ 为双电子库仑积分元；$H_{\mu\nu}$为核实矩阵元；$P_{\lambda\sigma}$为原子基的电子密度矩阵元。

总能量表达式：

$$E_e=\sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}+\frac{1}{2}\sum_{\mu\nu\lambda\delta} P_{\mu\nu} P_{\lambda\delta}\left[<\mu\nu|\lambda\delta>-\frac{1}{2}<\mu\delta|\lambda\nu>\right]$$

$$E_e=\sum_{\mu\nu} H_{\mu\nu}+\frac{1}{2}\sum_{\mu\nu\lambda\delta} P_{\mu\nu} P_{\lambda\delta}\left[<\mu\nu|\lambda\delta>-\frac{1}{2}<\mu\delta|\lambda\nu>\right]$$

### 2.4.2 PPP 法

（1）零微分重叠近似（ZDO）（或称忽略微分重叠近似 NDO）

$$F_{\mu\nu}=H\mu\nu+\sum_{\lambda\delta} P_{\lambda\delta}\left[<\mu\nu|\lambda\delta>-\frac{1}{2}<\mu\lambda|\nu\delta>\right]$$

$$\text{双电子积分}\begin{cases}\mu=\nu=\lambda=\delta,<\mu\mu|\mu\mu>\text{单中心}\\ \mu=\nu,\lambda=\delta,<\mu\mu|\lambda\lambda>\text{双中心}\\ \mu=\nu,\lambda\neq\delta,<\mu\mu|\lambda\delta>\text{三中心}\\ \mu\neq\nu\neq\lambda\neq\delta,<\mu\nu|\lambda\delta>\text{四中心}\end{cases}$$

a. ZDO

认为：$\phi_{\mu}(1)\ \phi_{\mu}(1) >> \phi_{\mu}(1)\ \phi_{\nu}(2)$ （$\mu\neq\nu$, $\mu\in$ A, $\nu\in$ B）

含义：同原子的两个轨道电子积分远大于异原子的不同轨道间两电子积分。

故假设：$\phi_\mu(1)$ $\phi_\nu(1)$ $d\tau \approx 0$

例：$\int C_{2S} N_{2P} dz = 0$ 即不同原子不同轨道积分为 0

b. ZDO 下的 $F_{\mu\nu}$

$$<\mu\nu|\lambda\delta> = <\mu\mu|\lambda\lambda> \delta_{\mu\nu}\delta_{\lambda\delta}$$

非对角元：$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} <\mu\mu|\lambda\lambda> (\mu \neq \nu)$

对角元：$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \sum_\lambda P_{\lambda\lambda} <\mu\mu|\lambda\lambda> - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} <\mu\mu|\lambda\lambda>$

重叠积分 $S_{\mu\nu}$ 不用 ZDO，用从头算

（2）σ-π 电子体系分离近似，处理π电子体系

a. $F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} <\mu\mu|\nu\nu> = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}\gamma_{\mu\nu}$

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} + \sum_\lambda P_{\lambda\lambda}\lambda_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu}\lambda_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} + \frac{1}{2} P_{\mu\mu}\gamma_{\mu\mu} + \sum_{\lambda\neq\mu} P_{\lambda\lambda}\lambda_{\mu\lambda}$$

b. 积分元的参数化

i. 单中心积分$\gamma_{\mu\mu}$ ——同一轨道中双电子作用能

令：$\gamma_{\mu\mu} = I_\mu - A_\mu$

例如：碳 $I_C$=11.16 eV , $A_C$=0.03 eV 故$\gamma_{CC}$=11.13eV

ii. 双中心电子排斥积分 $\gamma_{\mu\nu}$

$$\gamma_{\mu\nu} = <\mu\mu| \frac{1}{r_{12}} |\nu\nu> \qquad (\mu \neq \nu)$$

物理意义：$\phi_\mu$和$\phi_\nu$各有一电子时相互间库仑排斥作用。

边界条件：$\lim\limits_{R_{\mu\nu}\to\infty} = \frac{e^2}{R_{\mu\nu}}$

（a）Pasiser-Parr (P-P)的球型电荷模型

$R_{\mu\nu} \geq 2.8$ Å 时

$$\gamma_{\mu\nu} = \frac{e^2}{R}\left\{\left[1+\left(\frac{d_\mu - d_\nu}{2R}\right)^2\right]^{-1/2} + \left[1+\left(\frac{d_\mu + d_\nu}{2R}\right)^2\right]^{-1/2}\right\}$$

$R_{\mu\nu} < 2.8$ Å 时

$$\gamma_{\mu\nu} = \frac{1}{2}\left(\gamma_{\mu\mu} + \gamma_{\mu\mu}\right) - \left(AR - BR^2\right)$$

R：核间距　　A= $\gamma_{\mu\nu}$ （R=2.8Å）　B =$\gamma_{\mu\nu}$ （R=3.7Å）

(b) Mataya-Nishinoto(M-N)法

$$\gamma_{\mu\nu} = \frac{e^2\left(\gamma_{\mu\mu} + \gamma_{\mu\nu}\right)}{R\left(\gamma_{\mu\mu} + \gamma_{\mu\nu}\right) + 2e^2}$$

(c) Ohho-Kloman 法

$$\gamma_{\mu\nu} = \frac{e^2}{\left[R + \frac{e}{4}\left(\frac{1}{r_{\mu\mu}} + \frac{1}{r_{\nu\nu}}\right)\right]^{1/2}}$$

iii.　对角核实积分元　$H_{\mu\mu}$

$$H_{\mu\mu} = <\phi \,|\, -\frac{1}{2} H_{\mu\mu}\nabla^2 - \sum_A \frac{Z^*_A}{\gamma_A} \,|\, \phi_\mu>$$

iv.　对角核实积分元　$H_{\mu\nu}$

$$H_{\mu\nu} = <\phi\nu \,|\, -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_A \frac{Z^*_A}{\gamma_A} \,|\, \phi_\nu>$$

$$H_{\mu\nu} = \begin{cases} U_{\mu\nu} - \sum_{A\neq\mu} Z_A \gamma_A \mu(\mu = \nu) \\ \beta_{\eta\nu}(\mu\nu\text{相邻时}) \\ 0(\mu\nu\text{相间时}) \end{cases}$$

共振积分β的求法：(1) Mulliken 法，(2) Wolfsberg 法，(3) Dewar 热循环法等。

C 计算过程

(i) 输入参数：原子坐标，有关原子的参数（方法不同，有关的参数不同）

(ii) 计算$\gamma_{\mu\nu}$, $S_{\mu\nu}$

(iii) 计算 $F_{\mu\nu}$

(iv) 计算 Roothaan 方程 SCF 法解

### 2.4.3 PPP 法与 HMO 法的比较

$$\text{HMO 中：}\quad H_{ij}=\begin{cases}\alpha_i, i=j\\ \beta_{ij}, i\neq j, i,j\text{相邻}\\ 0,\ i,j\text{相间}\end{cases}$$

$$\text{PPP 中：}\quad F_{\mu\nu}=\begin{cases}-I_\mu+\frac{1}{2}P_{\mu\mu}\gamma_{\mu\mu}+\sum_{\lambda\neq\mu}\left(P_{\lambda\lambda}-Z_\lambda\right)^\lambda\ (\mu\neq\nu)\\ \beta_{\mu\nu}-\frac{1}{2}\gamma_{\mu\nu}P_{\mu\nu}, \mu,\nu\text{相邻}\\ -\frac{1}{2}\gamma_{\mu\nu}\mathrm{P}_{\mu\nu},\ \mu,\nu\text{不相邻}\end{cases}$$

(i) $H_{ii}$, $F_{\mu\mu}$, $\alpha$, $-I_\mu$ 基本对应，HMO 中无 $F_{\mu\mu}$后二项。忽略了电子间库仑相互作用。

(ii) $H_{ij}$, $F_{\mu\nu}$, $\beta_{ij}$ 和$\beta_{\mu\nu}$相近，差第二项，HMO 法少了交换作用。

(iii) 总能量 HMO： $E_e^\pi=\sum_j n_j\varepsilon_j$

PPP： $E_e^\pi=\sum_j n_j\varepsilon_j-V_{ee}$ 但是能量差相同

### 2.4.4 对 PPP 法的改进

$$E_e=E_e^\pi+E_e^\sigma$$

## 2.5 全忽略微分重叠法（Complete Neglect of Differertial Overlap Method, CNDO)

### 2.5.1 前提

a. 处理全价电子（内层电子+核）

b. $ZDO\phi_{\mu}(1)\phi_{\nu}(1)d\tau = 0(\mu \neq \nu)$

## 2.5.2 CNDO 近似下的 Roothaan 方程

$$\sum_{\nu} C_{\nu} \left\{ H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\nu} P_{\lambda\nu} \left[ < \mu\nu | \lambda\nu > - \frac{1}{2} < \nu\lambda | \nu\delta > \right] \right\} = \varepsilon \sum_{\nu} C_{\nu} S_{\mu\nu}$$

（1） 重叠积分　$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$　上式右端$= \varepsilon C_{\mu} S_{\mu\mu} = 1$

（2） 忽略所有的微分重叠， 即（ZDO）

$< \mu\mu | \lambda\delta > = < \mu\mu | \lambda\lambda > \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\delta}$　（无论μν是否属于同一原子）

（3） 余下的库仑积分值仅与所属原子有关，而与轨道类型无关。

$$\mu\mu | \lambda\lambda = \begin{cases} \gamma_{AA}, \mu, \lambda \in A(\text{同属}A\text{原子，包括}\mu = \lambda) \\ \gamma_{AB}，\ \mu \in A，\ \lambda \in B \\ \lambda_{AA}, \gamma_{BB}，\ \text{平均库仑能} \end{cases}$$

（4） 对含核实的积分，忽略单原子微分重叠

i. $H_{\mu\mu} = < \mu | -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{B} V_B | \mu >$　（设$\mu \in A$）

ii. $H_{\mu\nu} = < \mu | -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{B} V_B | V >$　（$\mu \neq \nu$）

（i） $\mu, \nu \in A$　$H_{\mu\nu} = < \mu | -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{B} V_B | V > - \sum_{B \neq A} < \mu | V_B | > = 0$

（ii） 当$\mu \in A, \nu \in B$

$$H_{\mu\nu} = < \mu | -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{B} V_B | V > - \sum_{C \neq A,B} < \mu | V_C | > = \beta_{AB} = \beta_{AB} S_{\mu\nu}$$

（5） 近似后的 Roothaan 方程

$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu} = | \varepsilon C_{\mu}$

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} + \sum_{\lambda} P_{\lambda\lambda} < \mu\mu | \lambda\lambda > - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} < \mu\mu | \mu\mu >$$

$$= U_{\mu\mu} - \sum_{R \neq A} V_{AB} + \sum_{\lambda \in A} P_{\lambda\lambda} < \mu\mu | \lambda\lambda > + \sum_{\lambda \in A} P_{\lambda\lambda} < \mu\mu | \lambda\lambda > - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \gamma_{AA}$$

$$= U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} V_{AB} + P_{AA} \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} P_{BB} \gamma_{AB} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \gamma_{AA}$$

$$= U_{\mu\mu} + \left( P_{AA} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \right) \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} \left( P_{BB} \gamma_{AB} - V_{AB} \right)$$

$$F_{\mu\nu} \underline{\underline{ZDO}} H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} < \mu\mu | \nu\nu >$$

$$\underline{\underline{CNDO}} \begin{cases} \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AA} (\mu, \nu \in A) \\ \beta_{AB} S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB} (\mu \in A, \nu \in B) \end{cases}$$

### 2.5.3 闭壳层分子的总能量表达式

计算可得： $\{C_{j\mu}\}\{\varepsilon_j\}$

$$E_{总} = \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} \left( H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu} \right) + \sum_{A<R} \frac{Z_{Acore} - Z_{Bcore}}{R_{AB}}$$

电子总能量　　　　　　核实间排斥能

能量分割：

$$E_{总} = \sum_{A}^{all} E_A + \sum_{A<B}^{all} E_{AB}$$

单中心部分　双中心部分

$$E_A = \sum_{\mu}^{A} P_{\mu\mu} U_{\mu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu}^{A} \left( P_{\mu\mu} P_{\nu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}^{\ 2} \right) \gamma_{AA}$$

$$E_{AB}=\sum_{\mu}^{A}\sum_{\nu}^{B}\left(2P_{\mu\nu}\beta_{\mu\nu}-\frac{1}{2}P_{\mu\nu}{}^{2}\gamma_{AB}\right)+\left(Z_{A}{}^{CORE}Z_{B}{}^{CORE}R_{AB}{}^{-1}-P_{AA}V_{AB}-P_{BB}V_{AB}+P_{AA}P_{BB}\gamma_{AB}\right)$$

### 2.5.4 CNDO/2 参数化

$S_{\mu\nu}$按公式计算，$U_{\mu\mu}, V_{AB}, \gamma_{AB}, \gamma_{AA}$和$\gamma_{AB}$项参数化

（1）$S_{\mu\nu}$按从头计算

（2）$V_{AB}=Z_{Bcore}\gamma_{ab}$

（3）$\gamma_{AA}\gamma_{AB}$计算时都用主量子数相同 SS 轨道

$$<SS\,|\,SS>\approx<SS\,|\,PP>\approx<PP\,|\,PP>\gamma_{AA}$$

（4）$U_{\mu\mu}$

定义：电负性 $-\frac{1}{2}\left(I_{\mu}+A_{\mu}\right)=U_{\mu\mu}+\left(Z_{A}{}^{cor}e-\frac{1}{2}\right)\gamma_{AA}$

作为参数给出

Pople-Segal 轨道参数

| | H | Li | Be | B | C | N | O | F |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1/2（1s+As） | 7.176 | 3.106 | 5.946 | 9.594 | 14.051 | 19.316 | 25.390 | 32.275 |
| 1/2(1p+Ap) | | 1.258 | 2.563 | 4.001 | 5.572 | 7.275 | 9.111 | 11.080 |
| $-\beta_A$ | 9.0 | 9.0 | 13.0 | 17.0 | 21.0 | 25.0 | 31.0 | 39.0 |

（5）Roothaan 方程的变化

$$F_{\mu\mu}=-\frac{1}{2}\left(A_{\mu}+I_{\mu}\right)+\left[\left(P_{AA}-Z_{Acore}\right)-\frac{1}{2}\left(P_{\mu\mu}-1\right)\right]\gamma_{AA}+\left(\sum_{B\neq A}P_{BB}-Z_{B}\right)\gamma_{AB}$$

（6）总能量表达式的变化

双原子部分变化： $E=\sum E_{A}+\sum E_{AB}$

$$E_{AB} = \sum_{\mu}^{A}\sum_{\mu}^{B}\left(2P_{\mu\nu}\beta_{\mu\nu} - \frac{1}{2}P_{\mu\nu}{}^{2}\gamma_{AB}\right) + \left(Z_{Acore}Z_{Bcore}R_{AB}{}^{-1} - P_{AB}V_{AB} - P_{BB}V_{AB}\right) + P_{AA}P_{BB}\gamma_{AB}$$

（7）评价（CNDO/2）

a. 成功之处：对几何构型预示正确；电子密度和偶极矩预示也较好。MO 能级次序正确。

b. 不足之处：计算出的生成热值比实验值大 2-3 倍；键力常数较差；开壳层的自旋密度预示也不正确。

## 2.6 间忽略微分重叠法及其改进（INDO，MINDO）（Intermediate Neglect of Differential Overlap Method and Modified Method, INDO. MINDO）

### 2.6.1 INDO

INDO 的特点：

$$<\mu\nu\,|\,\mu\nu> \underline{\underline{CNDO}}0 = \int\phi_{\mu}(1)\phi_{\mu}(1)\frac{1}{r_{12}}\phi_{\nu}(2)\phi_{\nu}(2)d\tau_{1}d\tau_{2}\underline{\underline{CNDO}} = 0$$

它是典型的交换积分形式，其反应自旋相互作用，考虑可弥补 CNDO 算自旋密度不好的缺陷。其余与 CNDO，包括参数的输入，且以 NDO 为前提。

### 2.6.2 MINDO

基本假定

（1）保留全部单电子排斥积分

$$<\mu\mu\,|\,\nu\nu>= g_{\mu\nu} \qquad <\mu\nu\,|\,\mu\nu>=\gamma_{AB} \qquad \mu\nu\in A$$

（2）$<\mu\mu\,|\,\nu\nu>=\gamma_{AB} \qquad \mu\in A,\nu\in B$

（3）单中心核实积分： $H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B\neq A} Z_{A}{}^{core}\gamma_{AB} \qquad H_{\mu\nu}{}^{AA} = 0$

（4）$H_{\mu\nu}^{AA}=\beta_{\mu\nu}^{core}$　（不同于 INDO）

（5）$H_{AB}^{NN}=C(R_{AB})$　（最大区别于 INDO）

计算结果误差：生成热±5kcal/mol，键长 0.02Å，键角 4 度。

## 2.7 改进的忽略双原子微分重叠法（Modified Neglect of Diatomic Overlap Method）

### 2.7.1 指导思想

Pople 的 CNDO、INDO 和 Dewar 的 MINDO，它们都是在 NDO 基础上建立的。NDO 太粗略，即使修改误差也较大——修改已到极限。Pople 提出 NDDO 法，在 NDDO 法上改进，得到 MNDO 法。

### 2.7.2 NDDO 法

NDDO：$\Phi_\mu(1)\Phi_\nu(1)d\tau\begin{cases}\neq 0,\mu,\nu\in A\\=0,\mu\in A,\nu\in B\end{cases}$

主要影响$<\mu\nu|\lambda\delta>$项

| CNDO | INDO | NDDO |
|---|---|---|
| $<\mu\mu\|\lambda\lambda>$<br>$\|\|$<br>$\gamma_{AA}\gamma_{AB}$<br>$\mu\lambda\in A,\mu\in A,\lambda\in B$ | $<\mu\mu\|\nu\nu>=\gamma_{\mu\nu}$<br>$<\mu\nu\|\mu\nu>=K_{\mu\nu}$<br>$\mu,\nu\in A$<br>$<\mu\mu\|\lambda\lambda>=\gamma_{AB}$<br>$\mu\in A,\lambda\in B$ | $\begin{cases}<\mu\nu\|\mu\nu>\mu,\nu\in A\\<\mu\nu\|\mu\nu>\\<\mu\nu\|\lambda\lambda>\neq 0,\mu\nu\lambda\in A\\<\mu\nu\|\lambda\delta>\neq 0,\mu\nu\in A,\lambda\delta\in B\end{cases}$ |

### 2.7.3 MNDO 法

MNDO 法下的 Roothaan 方程

重叠积分矩阵仍为单位矩阵，S=1

$$F_{\mu\nu}=U_{\mu\nu}+\sum_{B}V_{\mu\mu}{}^{B}+\sum_{\nu}^{A}P_{\mu\nu}\left[<\mu\mu|\nu\nu>-\frac{1}{2}<\mu\nu|\mu\nu>\right]$$

$$F_{\mu\nu}{}^{AA}=\sum_{B}V_{\mu\nu}B+\frac{1}{2}P_{\mu\nu}\left[3<\mu\nu|\mu\nu>-<\mu\mu|\nu\nu>\right]+\sum_{B}\sum_{\lambda,\delta}^{B}P_{\lambda\delta}<\mu\nu|\lambda\delta>$$

$$F_{\mu\lambda}{}^{AB}=\beta_{\mu\lambda}-\frac{1}{2}\sum_{\nu}^{A}\sum_{\delta}^{B}P_{\nu\delta}<\mu\nu|\lambda\delta>$$

（1）$U_{\mu\mu}$ 的轨道能（与 MINDO 方法相同）

（2）单中心双电子排斥积分 $\begin{cases}<\mu\mu|\nu\nu>=g_{\mu\nu},\mu,\nu\in A\\<\mu\nu|\mu\nu>=h_{\mu\nu}\end{cases}$

（3）双中心双电子排斥积分

$<\mu_A\mu_A|\lambda_B\delta_B>$ 采用了多极矩——多极矩相互作用近似，这样有：

$$<\mu_A\mu_A|\lambda_B\delta_B>=\sum_{l1}\sum_{l2}\sum_{m}\left[M_{l1}{}^{A}m_1,M_{l2}{}^{B}m_2\right]$$

多极矩相互作用项：

$$\left[M_{l1}{}^{A}m_1,M_{l2}{}^{B}m_2\right]=\frac{e^2}{2l_1 2l_2}\sum_{i=1}^{2l1}\sum_{j=1}^{2l2}f_1\left(Ri_j\right)$$

$$f_1\left(Ri_j\right)=\left[R_{ij}{}^{2}+\left(\rho_{\lambda1}{}^{A}+\rho_{\lambda2}{}^{B}\right)^2\right]^{-1/2}$$

当 $\mu,\nu\,□\,S$ 单极矩 l=0； $\begin{cases}\mu\,□\,S\\\nu\,□\,P\end{cases}$ 偶极矩 l=1； $\mu,\nu\,□\,P$ 四极矩 l=2

极限条件：

$$\sum_{l1}\sum_{l2}\sum_{m}\left[M_{l1m1}{}^{A}M_{l2m2}{}^{B}\right]\begin{cases}\underline{\underline{R_{AB}\to\infty R_{AB}{}^{-1}}}\text{(点电荷)}\\ \underline{\underline{R_{AB}\to 0}}\begin{cases}g_{ss}\text{(当1=0)}\\ h_{sp}\text{(当1=1)}\\ h_{pp}\text{(当1=2)}\end{cases}\end{cases}$$

利用边界条件，可定出：$\rho_0=\dfrac{e^2}{2g_{ss}}$

（4）双中心单电子核实积分：$H_{\mu\nu}{}^{AB}=\beta_{AB}=\left(\beta_{\mu}{}^{A}+\beta_{\lambda}{}^{B}\right)\square\dfrac{S_{\mu\nu}}{2}$

（5）$V_{\mu\nu}{}^{B}=<\mu_A|V_B|\nu_A>=-Z_B^{core}<\mu_A\nu_A|S_BS_B>$

（6）核间排斥能

$$V_{AB}{}^{MN}=Z_A{}^{core}Z_B{}^{core}<S_AS_B|S_BS_B>\left(1+e^{\alpha ARAB}+e^{-\alpha BRAB}\right)$$

归结为四个参数：$U_{\mu\nu},\ \xi,\ \beta\mu^{A},\ \alpha A$

平均结果误差：　生成热　±6kcal/mol　偶极矩 0.3D

　　　　　　　　键长　0.01Å　　　键角　2.8°

### 2.7.4 AM1(Austin Model 1)

由于 MNDO 在计算中产生一些明显的局限性，为此 Deear 提出 AM1 方法加以改进。AM1 的计算时间与 MNDO 相当。AM1 是对 MNDO 中的核-核排斥函数（CRF）进行了修正：$CRF(AB)=Z_AZ_B\gamma_{SS}\left[1+F(A)+F(B)\right]$，其余式子与 MNDO 相同。

AM1 的参数化：Deear 的 AM1 由大量的实验数据参量化，而在参量化时又未用 CI，故其参数中包含了一定电子相关的考虑。所以对一般化学反应问题只要不涉及非动态相关起重要作用的情况，AM1 的研究可以不必再加 CI 计算。MNDO，AM1 的参数化较之用 CNDO，INDO 等计算可靠性大大改善，CNDO，INDO 等一般只用了一些小分子的低水平从头计算数据及少量光谱数据作参数化依据。但若经过仔细参数化后 CNDO 等方法的可靠性也是应该信赖的。

AM1 的参数化的固定：Deear 的 AM1 中各种参数不能由使用者随意改动以适合他所处理的问题，这与 EHMO，Xα，CNDO 和 INDO 等的参数化不同，其目的是力图保证计算结构的一致性、可靠性和可比性。

用 AM1 对于旋转能垒、电离能、偶级矩以及分子几何构型的计算结果均比较满意，对于活化能的计算也比 MNDO 优越。

平均结果误差：

电离能：含碳氢分子误差为 27.98kJ/mol，含 N、O 分子的误差为 38.60KJ/mol。

偶级矩：含碳氢分子误差为 0.17D，含 N、O 分子的误差为 0.26D。

对于键长的计算精确度一般在 0.001~0.005nm 或更小，键角的误差在几度以内。

### 2.7.5 PM3（Parametric Method 3）

早期对于 MNDO 模型有两种参数化方法，Stewart J.J.P 提出一种基于 MNDO 模型的新参数化方法，即 MNDO-PM3，或记为 PM3。PM3 对于每一个原子有 18 个参数组成一个参数集，记为：$P = P_1, P_2, \cdots P_i \cdots, P_N (i = 1, \cdots, N)$，这 18 个参数为：$U_{ss}$，$U_{pp}$，$\beta_s$，$\beta_p$，$\xi_s$，$\xi_p$，$\alpha$，$G_{ss}$，$G_{sp}$，$G_{pp}$，$G_p^2$，$H_{sp}$，$\alpha_1$，$b_1$，$c_1$，$\alpha_2$，$b_2$，$c_2$，对于氢原子则只有 11 个参数，涉及到 P 项的不存在。在参数的优化过程中用参考函数来代替实验观察现象，实验观察函数可以通过多次生成热测定值的权重处理得到，这个量是无维数量。同时，分子的性质可以用于定义理论参考函数。依据实验与理论参考函数之间差值的平方可以调节、优化参数。在 PM3 中使用以上三种类型的参考函数，可以依据生成热、电离能和偶级矩的实验值与计算值分别得到实验与理论参考函数。由于要求参考函数是无维数的，所以需要加入一个权重因子（ω）来转换。PM3 与 AM1 相比有明显的改进，但也有一些不足：现在使用 PM3 改进进行计算的分子 还不多，因此很难考察它的局限性。当然这可以通过不断收集 PM3 计算结果来改变这种情况。

# 第三章 量子化学从头计算
# （The Quantum Chemistry ab initio）

## 3.1 从头计算

量子化学从头计算方法仅仅使用 Planck 常量、电子质量、电量三个基本物理常数以及元素的原子序数，不再借用任何经验参数，计算体系全部电子积分，求解 Schrödinger 方程。一般所说的量子化学从头计算是建立在三个基本近似基础上的计算，对三个基本近似进行各种校正的计算方法是高级从头计算。从头计算方法中的三个基本近似为：（1）非相对论近似，（2）Born-Oppenheimer 近似，（3）轨道近似。

从头计算方法基于上述三个基本近似后，不再作任何近似求解 Schrödinger 方程，这三个近似即为头计算方法的头，而 Schrödinger 方程在引入近似后的具体表达形式为 Hartree-Fock-Roothaan 方程。Hartree-Fock 的工作在于对 Schrödinger 方程求解时引入了自洽场法，对分子轨道进行迭代求解，但由于每次迭代均要改变分子轨道，这样需要大量的函数积分进行计算，给求解带来困难。而 Roothaan 的贡献在于将分子轨道再向一组基函数展开，这样把对函数的迭代变为对分子轨道组合系数的迭代，使方程求解大大简化。

进行量子化学从头计算首先要选定一组合适的原子轨道基函数。最常见的是 STO-GTO 系基函数。STO 即 Slater 型轨道，GTO 即 Gauss 型轨道。STO-GTO 基组是以 STO 作为自洽场的基函数，而每个 STO 用若干个 STO 来逼近，解出的分子轨道仍用 STO 的线形组合来表示，而 STO 不作为原子轨道，仅作为中间的数学工具。常用的三种 STO-GTO 基组为：

（1）STO-NG 型极小基组　每个占据的原子轨道只对应一个 STO，而每个 STO 又用 N 个 STO 来逼近，N 一般取 1~6。

（2）N-31G 型双ζ混合基组　每个占据的原子轨道用 N 个 STO 组合成单ζ的 STO 基函数的表示，而每一个原子的价层轨道则劈成指数ζ′和ζ″的两个 STO 基函数，分别用 N′个 GTO 和 N″个 GTO 来表示。

（3）双ζ扩展基组。

## 3.2 量子化学从头计算的误差

三个基本近似，给自恰场从头算带来一定的误差。

（1）相对论误差　有 Virial 定理可知，内层电子势能的绝对值较大，因而其动能也较大。所以对于内层电子，尤其是重原子及其所组成的体系的内层电子，相对论效应尤为显著。随着核电荷数的增加，相对论效应愈来愈显著。

（2）轨道近似的误差（即电子相关能的误差）　这是由单组态（即独立电子模型）带来的，特别是把自旋相反的电子交换积分视为零，相关能就考虑不够。

（3）Born-Oppenheimer 近似带来的误差　能量最优化时，把核视为不动，则核的零点振动能未考虑。

## 3.3 量子化学从头计算的误差校正

相对论误差的校正可采用微扰法或相对论 Hartree-Fock 理论。量子化学计算主要是校正电子相关能，主要的校正方法为：（1）组态相互作用（CI），（2）自旋非限制性 Roothaan 方程。



# 第四章　密度泛函理论简介

## 4.1　密度泛函理论（Density Functional Theory，DFT）

从 20 世纪 60 年代提出密度泛函理论（DFT），并在定域密度近似（LDA）下推导出著名的 Kohn-Sham 方程以来，DFT 已成为凝聚态物理领域电子结构计算和理论化学计算的有力工具。在量子化学计算领域，据 INSPEC 数据库记录显示，直至 80 年代末，分子轨道 HF 方法一直占主导地位。90 年代中期，DFT 和 HF 方法的论文数已并驾齐驱。以后 DFT 的工作呈指数级数递增，目前已超过采用 HF 方法的研究工作。1998 年，Kohn 因 DFT 的开创性工作与 Pople 共同获得诺贝尔化学奖，这一事实非常准确地说明了 DFT 在量子化学计算领域的地位。

1964 年，Pierre Hohenberg 和 Walter Kohn 提出并证明了 Hohenberg-Kohn 定理，即对于基态非简并的分子，其基态的能量、波函数以及其他所有分子电子性质都唯一依赖于分子基态的电子几率密度 $\rho_0(x,y,z)$，或者说基态能量 $E_0$ 是基态电子密度函数的泛函：$E_0 = E_0[\rho_0]$。DFT 试图通过基态电子密度 $\rho_0$ 计算基态能量 $E_0$ 和其他分子性质。

在 DFT 方法中，一般取 $E = E^T + E^V + E^J + E^{XC}$，其中 $E^T$ 是动能项，$E^V$ 是势能项，$E^J$ 是电子排斥项，$E^{XC}$ 是交换排斥项（包括自旋平行的电子间的交换能以及被 HF 单电子近似所忽略的电子动态相关能）。

$$E^{XC}(\rho) = \int f(\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r}), \nabla\rho_\alpha(\mathbf{r}), \nabla\rho_\beta(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \tag{4.1}$$

其中 $\rho_\alpha$ 和 $\rho_\beta$ 分别为 $\alpha$ 和 $\beta$ 自旋密度。一般将 $E^{XC}$ 分成交换和相关两部分：

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \tag{4.2}$$

交换和相关泛函有三种：（1）定域（local）；（2）非定域（non-local），也称梯度校正；（3）杂化（Hybrid）泛函。定域交换泛函如 Slater 的定域自旋密度（LSD）交换和 $X_{\alpha}$；非定域交换泛函如 Becke88。定域相关泛函如 Vosko-Wilk-Nusair（VWN）定域自旋密度（LSD）相关；非定域相关泛函如 Perdew86[l]和 PW91 及 LYP。杂化交换和相关泛函指的是定义交换泛函为 HF、定域和梯度校正的交换泛函的线性组合，再配以一个定域或梯度校正的相关泛函，如 B3LYP 和 B3PW91。

近年来，DFT 在分子和固体的电子结构研究中得到了广泛的应用，由于其计算效率较高，计算量仅与电子数的 3 次方呈正比，所以可以应用于较大分子体系的计算，而且计算精度比 HF 方法好，一般可达 MP2 水平。DFT 方法已经成功应用于分子结构和性质、光谱、能谱、热化学、反应机理、过渡态结构和活化势垒等各方面的研究。

## 4.2 含时密度泛函理论（Time Dependent-DFT）

1978 年 Peukert 首先得到含时 Kohn-Sham 方程，但是传统的 Kohn-Sham 方程只能处理基态分子，扩展密度泛函方法处理激发态成为一个研究的热点问题。继之 Zangwill 和 Soven 将动态定域密度近似应用到有限体系的动态反应中，最初应用于稀有气体的动态光反应和光吸收的计算。Deb、Ghosh 和 Bartolotti 对于限制性的外部微扰的含时密度泛函理论进行了系统地阐述，Bartolotti 考虑了绝热过程，而 Ghosh 和 Deb 及时地考虑了重要体系的周期性的势能。

含时 Schrödinger 方程为：

$$\mathrm{i}\frac{\partial}{\partial t}\Psi(t)=\hat{H}(t)\Psi(t) \tag{4.3}$$

式中的 $\hat{H}$ 包括动能 $\hat{T}$，库仑相互作用 $\hat{W}$ 和含时的外部势能 $\hat{V}(t)$，即 $\hat{H}=\hat{T}+\hat{W}+\hat{V}(t)$。Runge-Gross 的研究是从初始定态 $\Psi(t_0)=\Psi_0$ 为起点发展起来的，其中外部势能 $\hat{V}(t)$ 包含几个外部的含时势能，每个在指定时间 $t_0$ 附近按 Taylor 级数展

开。Runge 和 Gross 的证明表明，分别在标量势能 $v(r,t)$ 和 $v'(r,t)$ 的作用下，在相同起始态 $\Psi(t_0)$ 的两个体系的密度 $\rho(r,t)$ 和 $\rho'(r,t)$ 在 $t_0$ 附近 Taylor 扩展时和不同的多个纯的含时函数 $C(t)$ 变化时是不同的。结果是，属于一定含时密度 $\rho(r,t)$ 的含时外部势能与纯粹的含时函数 $C(t)$ 是不同的，它决定了整个的含时波函数。这与含时过程中参数 $\alpha(t)$ 不同：

$$\Psi(t) = e^{-i\alpha(t)}\tilde{\Psi}[\rho](t) \tag{4.4}$$

此时，很明显含时量子力学算符 $\hat{O}(t)$ 的期望值是一个完全独特的密度函数：

$$O[\rho](t) = \left\langle \tilde{\Psi}[\rho](t) \middle| \hat{O}(t) \middle| \tilde{\Psi}[\rho](t) \right\rangle \tag{4.5}$$

在这里，仅考虑标量势能，即不考虑向量势能 $A(r,t)$，这就暗示了对磁效应的完全处理需要对该方法进行扩展，这个扩展被称为含时密度流函数理论 （TDCDFT），因为含时密度 $\rho(r,t)$ 对于一个磁性体系的描述是不够的，而密度流 $j(r,t)$ 却是必须的。用于静态的近似密度流函数由 Vignale 和 Rasolt 提出，它是建立在密度和顺磁密度流的基础上。Colwell、Lee 和 Handy 在 Vignale-Rasolt 近似的基础上扩展了其在磁性方面的应用。近年来，Capelle 和 Gross 提出了新的有意义的建议，建立了自旋密度函数理论和密度流函数理论二者之间的联系，同时在二者之间联系的基础上引入了新的近似，在这里只考虑了电场的作用。

为了得到计算电子密度的一个常规方法，在基态的处理中，应用了对 HK 定理的第二部分的总能量的 Rayleigh-Ritz 最低原理，但因为没有适用的最低能量原理，该方法在含时条件下是不可能的，而只能采用静态作用原理。应用以上提到的在 $t_0$ 边界条件下，解决含时 Schrödinger 方程找到等同的积分作用 $A$ 的静止点：

$$A = \int_0^{t_1} dt \left\langle \Psi(t) \middle| i\frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) \middle| \Psi(t) \right\rangle \tag{4.6}$$

其中，为了使含时密度和波函数一致，可以看作是 $A[\rho]$ 的密度函数：

$$A[\rho(r,t)] = \int_0^1 dt \left\langle \Psi[\rho](t) \right| \mathrm{i}\frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) \left| \Psi[\rho](t) \right\rangle \tag{4.7}$$

这里在精确的含时密度中必须有一个静止点，这个确切的密度可以从 Euler-Lagrange 方程中求得：

$$\frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho(r,t)} = 0 \tag{4.8}$$

密度函数 $A[\rho]$ 可重新写成：$A[\rho] = \beta[\rho] - \int_0^1 dt \int dr \rho(r,t) v(r,t)$。这里常函数 $\beta$（广泛的对于库仑相互作用 $\hat{W}$ 的特殊选择）为：

$$\beta[\rho] = \int_0^1 dt \left\langle \Psi[\rho](t) \right| \mathrm{i}\frac{\partial}{\partial t} - \hat{T} - \hat{W} \left| \Psi[\rho](t) \right\rangle \tag{4.9}$$

在含时理论中起着普遍函数 $F[\rho]$ 的作用。

以上提出了求含时电子密度 $\rho(r,t)$ 的一个常规方法，但却不是一个可行的方法，为了应用以上的理论，必须引入一系列含时 KS 方程。为了做到这些，假定存在一个非相互作用的粒子体系，其中，粒子在固定的含时势能 $v_s(r,t)$ 作用下运动，此时的密度与相互作用的密度是相同的。在基态中，假设存在一个唯一势能 $v_s(r,t)$，因为 Runge-Gross 原理和准确的含时密度只能通过含时的 Kohn-Sham 方程得到：

$$\mathrm{i}\frac{\partial}{\partial t}\varphi_j(r,t) = \left(-\frac{\nabla^2}{2} + v_s[\rho](r,t)\right)\varphi_j(r,t) \tag{4.10}$$

密度由非相互作用轨道得到：

$$\rho(r,t) = \sum_{j=1}^{N} \left|\varphi_j(r,t)\right|^2 \tag{4.11}$$

势能 $v_s[r,t]$ 通常称为含时 KS 势能，公式为：

$$v_s[\rho](r,t) = v(r,t) + \int dr' \frac{\rho(r',t')}{|r-r'|} + v_{xc}(r,t) \tag{4.12}$$

式中：$v[r,t]$是外场能，$v_{xc}[r,t]$是含时的相关交换势能，这个未知的部分$v_s[r,t]$是实际应用中的近似，它通过下式的关系与作用函数 $A$ 中的 $A_{xc}$ 部分相关：

$$v_{xc}[\rho](r,t) = \frac{\delta A_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r,t)} \tag{4.13}$$

在这里，相互作用函数的 xc 部分定义为：

$$A_{xc}[\rho] = B_s[\rho] - B[\rho] - \frac{1}{2}\int_0^{t_1} dt \int dr \int dr' \frac{\rho(r,t)\rho(r',t)}{|r-r'|} \tag{4.14}$$

$B_s$ 对应于 $B$ 的非相互作用。

1996 年，Petersilka 等提出根据含时密度泛函理论计算激发态能量的方法。设体系外势$V(r,t) = V_0(r) + V_1(r,t)$，式中$V_0(r)$为对应于体系基态的外势，$V_1(r,t)$为与时间有关的微扰外势。密度响应函数定义为：

$$\chi(rt, r't') \frac{\delta \rho[V](r,t)}{\delta V(r',t')}\Big|_{v|\rho_0|} \tag{4.15}$$

$\rho_0(r)$为体系基态电荷密度。对微扰势$V_1(r,t)$的线性密度响应 $\rho_1(r,t)$ 为：

$$\rho_1(r,t) = \int dt' \int dr' \, \chi(rt, r't') V_1(r't') \tag{4.16}$$

定义 Kohn-Sham 相应函数为：

$$\chi_s(rt, r't') = \frac{\delta \rho[V_s](r,t)}{\delta V_s(r',t')} \tag{4.17}$$

$V_s(r,t)$为 Kohn-Sham 方程中的有效势。记：$f_{xc}[\rho](rt, r't') = \dfrac{\delta V_{xc}[\rho](r,t)}{\delta \rho(r',t')}$，$V_{xc}[\rho](rt)$为交换相关势，则有：

$$\chi(rt, r't') = \chi_s(rt, r't') + \int dx \int d\tau \int dx' \int d\tau' \chi_s(rt, x\tau) \times \left( \frac{\delta(\tau - \tau')}{|x - x'|} + f_{xc}[\rho_0](x\tau, x'\tau') \right) \chi(x'\tau', r't')$$

而 $\rho_1(r,t) = \int dt' \int dr \chi_s(rt, r't') V_{s1}(r't')$

$$V_{s1}(rt) = V_1(rt) + \int dr' \frac{\rho(r',t)}{|r - r'|} + \int dr' \int dt' f_{xc}[\rho_0](rt, r't') \rho_1(r', t') \tag{4.18}$$

对上式进行 Fourier 交换，得到精确的与频率有关的线性密度响应为：

$$\rho_1(r\omega) = \int dr' \chi_s(r, r'; \omega) \left[ V_1(r'\omega) + \int dx \left( \frac{1}{r - x} + f_{xc}[\rho_0](r', x; \omega) \rho_1(x\omega) \right) \right] \tag{4.19}$$

可将上式改写为：

$$\int dx \left[ \delta(r - x) - \int dr' \chi_s(r, r'; \omega) \left\{ \frac{1}{|r' - x'|} + f_{xc}[\rho_0](r', x'; \omega) \right\} \right] \rho_1(x\omega) = \int dr' \chi_s(r, r'; \omega) V_1(r'\omega)$$

$\rho_1(x\omega)$ 作为 $\omega$ 的函数，在 $\omega = \Omega$（激发能）处有极点，而 $X_s$ 在 $\omega = \omega_{jk}$ 处有极点。一般 $\Omega \neq \omega_{jk}$，当 $\omega = \Omega$ 时方程右边为有限值，故要求上式左边的积分算符具有零本征值，即下式成立：

$$\int dr \int dr' \chi_s(x, r; \omega) \left[ \frac{1}{|r - r'|} + f_{xc}[\rho_0](r, r'; \omega) \right] \xi(r'\omega) = \lambda(\omega) \xi(x\omega) \tag{4.20}$$

原则上用上式可求得精确的激发能 $\Omega$。用这个方法计算第二族原子（Be、Mg、Ca、Zn、Sr、Cd）的最低激发能，结果误差在 0.05 eV 以内。

1996 年 Jamorsk 等提出另一种形式的用含时泛函理论计算激发能的方法，用于 $N_2$、CO、$CH_2O$、$C_2H_4$ 等分子的激发态能量的计算，结果误差在 0.1～0.8 eV 之间，差不多达到 GVB-CI 的水平，计算结果同时给出激发态的能量和对称性信息。

在用上述 TD-DFT 响应理论计算激发能时，只用到基态 Kohn-Sham 方程的本征值与轨道，只需作一次自洽场计算，与上面说过的两种方法不同，在绝热近似下，只用到

基态时的交换相关能泛函，激发能的计算自然地解决了多重态结构问题。但上述方法由于对交换相关势采用了绝热近似，只适用于低激发态，对高激发态计算误差比较大，并且由于要计算双电子排斥积分，计算量比较大，迄今只用来计算过原子或一些简单分子。



# 第五章 Gaussian 03 的功能和计算原理

## 5.1 Gaussian 是一个功能强大的量子化学综合软件包

其可执行程序可在不同型号的大型计算机、超级计算机、工作站和个人计算机上运行，并相应有不同的版本。Gaussian 03 可用来预测气相和液相条件下，分子和化学反应的许多性质，功能包括：

（1）分子的能量和结构；

（2）过渡态的能量和结构；

（3）振动频率；

（4）红外和拉曼光谱（包括预共振拉曼）；

（5）热化学性质；

（6）成键和化学反应能量；

（7）化学反应路径；

（8）分子轨道；

（9）原子电荷；

（10）电多极矩；

（11）NMR 屏蔽和磁化系数；

（12）自旋-自旋耦合常数；

（13）振动圆二色性强度；

（14）电子圆二色性强度；

（15）g 张量和超精细光谱的其他张量；

（16）旋光性；

（17）振动-转动耦合；

（18）非谐性的振动分析和振动—转动耦合；

（19）电子亲和能和电离势；

（20）极化和超极化率（静态的和含频的）；

（21）各向异性超精细耦合常数；

（22）静电势和电子密度。

计算可以对体系的基态或激发态执行。可以预测周期体系的能量，结构和分子轨道。因此，Gaussian 03 可以作为功能强大的工具，用于研究许多化学领域的课题，例如取代基的影响，化学反应机理，势能曲面和激发能等等。

## 5.2 Gaussian 03 的功能

Gaussian 03 程序设计时考虑到使用者的需要。所有的标准输入采用自由格式和助记代号，程序自动提供输入数据的合理默认选项，计算结果的输出中含有许多解释性的说明。程序另外提供许多选项指令让有经验的用户更改默认的选项，并提供用户个人程序连接到 Gaussian 的接口。作者希望他们的努力可以让用户把精力集中于把方法应用到化学问题上和开发新方法上，而不是放在执行计算的技巧上。

Gaussian 03 系统的技术性能在下面列出。

### 5.2.1 基本算法

（1）可对任何一般收缩的 gaussian 函数计算单电子和双电子积分。这些基函数可以是笛卡尔高斯函数或纯角动量函数，并且有多种基组存储于程序中，可以通过名称调用。积分可储存在内存和外接存储器上，或在用到时重新计算。对于确定类型的计算，计算的花费可以使用快速多极方法(FMM)和稀疏矩阵技术实现线性化。

（2）将原子轨道(AO)积分转换成分子轨道基的计算，可用的方法有“in-core”（将 AO 积分全部存在内存里），“直接”（不需储存积分），“半直接”（用磁盘储存部分积分），或“传统”方法（把所有 AO 积分储存在磁盘上）。

（3）使用密度拟合，加速纯 DFT 计算的库仑部分。

（4）数值求积分，计算 DFT 的 XC 能量及其微分。

### 5.2.2 能量

（1）使用 AMBER，DREIDING 和 UFF 力场的分子力学计算。

（2）使用 CNDO, INDO, MINDO/3, MNDO, AM1，和 PM3 模型哈密顿量的半经验计算。

（3）使用闭壳层(RHF)，自旋非限制开壳层(UHF)，自旋限制开壳层 (ROHF) Hartree-Fock 波函的自洽场(SCF)计算。

（4）使用二级、三级、四级和五级 Møller-Plesset 微扰理论计算相关能。MP2 计算可用直接和半直接方法，有效地使用可用的内存和磁盘空间。

（5）用组态相互作用(CI)计算相关能，既可使用全部双激发(CID)，也可使用全部单激发和双激发(CISD) 。

（6）双取代的耦合簇理论(CCD)，单双取代耦合簇理论(CCSD)，单双取代的二次组态相互作用(QCISD), 和 Brueckner 轨道双取代耦合簇理论(BD)。还可以计算非迭代的三取代（QCISD 和 BD 还有四取代）的贡献。

（7）密度泛函理论(DFT)，一般还包括用户可以自行组合的 Hartree-Fock 和 DFT 的混合方法。可用的泛函完整列表见第三章。

（8）自动的高精度能量方法：G1 理论，G2 理论，G2(MP2)理论，G3 理论，G3(MP2)，以及其他的变体；完全基组(CBS)方法：CBS-4, CSB-q, CBS-Q，CBS-Q//B3 和 CBS-QCI/APNO，以及一般的 CBS 外推方法；Martin 的 W1 方法（加上了微小的修改）。

（9）一般的 MCSCF，包括完全活性空间 SCF(CASSCF)，并可选择包含 MP2 相关能计算。算法的改善使得 Gaussian 03 可处理 14 个以内的活性轨道。还支持 RASSCF 变体。

（10）广义价键—完全电子对(GVB-PP) SCF 方法。

（11）对 Hartree-Fock 和 DFT 方法计算在取消限制后，测试 SCF 波函的稳定性。

（12）使用单激发组态相互作用(CI-Singles)方法、HF 和 DFT 的含时方法、ZINDO 半经验方法，以及 Nakatsuji 等人的对称性匹配簇/组态相互作用(SAC-CI)方法，计算激发态能量。

### 5.2.3 梯度和几何优化

（1）解析计算RHF，UHF，ROHF，GVB-PP，CASSCF，MP2，MP3，MP4(SDQ)，CID，CISD，CCD，CCSD，QCISD，密度泛函和激发态CIS能量的核坐标梯度。以上的后-SCF方法可以利用冻结核近似。

（2）使用内坐标、笛卡尔坐标或混合坐标，自动几何优化到能量最小或鞍点结构。不论输入使用何种坐标系统，执行优化计算默认使用冗余内坐标。

（3）使用同步过渡引导的准Newton方法，自动进行过渡态搜索。

（4）使用内反应坐标(IRC)计算反应路径。

（5）对能量和几何优化进行二或三层的ONIOM计算。

（6）同时优化过渡态和反应路径。

（7）使用态平均CASSCF进行圆锥截点的优化。

（8）沿着指定的反应路径，定位过渡结构能量最大点的IRCMax计算。

（9）经典的动力学轨迹计算，其中的经典运动方程集成了解析二阶导数，可以使用：

- Born-Oppenheimer分子动力学(BOMD)。它可以使用任何可以计算解析梯度的方法，也可以利用Hessian的信息。
- 通过原子为中心的密度矩阵传播分子动力学模型，传播电子自由度。这一方法与有关的Car-Parrinello方法既有相似，又有不同。详见ADMP关键字的说明。这可以用AM1、HF和DFT方法完成。

### 5.2.4 频率和二阶导数

（1）对RHF，UHF，DFT，RMP2，UMP2和CASSCF方法，和用CIS方法计算的激发态等，解析计算力常数（对核坐标的二阶导数），极化率，超极化率，和偶极矩的解析导数。

（2）通过对MP3，MP4(SDQ)，CID，CISD，CCD，和QCISD方法的能量、梯度的数值微分，计算力常数、极化率和偶极矩导数。

（3）使用任意同位素、温度和压强做谐振分析和热化学分析。

（4）对内坐标分析简正模式。

（5）确定振动跃迁的红外和拉曼强度。也可以确定预共振拉曼强度。

（6）谐性振—转耦合。

（7）非谐性振动和振—转耦合。非谐性振动可用于能计算解析二阶导数的方法。

### 5.2.5 分子性质

（1）使用 SCF，DFT，MP2，CI，CCD，QCISD 方法求解各种单电子性质，如 Mulliken 布居分析、多极矩、自然布居分析、静电势，以及用 Merz-Kollman-Singh 方法、CHelp 方法或 CHelpG 方法计算静电势导出电荷。

（2）用 Hartree-Fock 和 DFT 方法计算静态的或含频的极化率和超计划率。

（3）用 SCF，DFT 和 MP2 方法，计算 NMR 屏蔽张量和分子的磁化系数。现在可以用 GIAO 方法计算磁化系数。还可以在 Hartree-Fock 和 DFT 级别计算自旋—自旋耦合常数。

（4）振动圆二色性(VCD)强度。

（5）用传播子方法计算电子亲和能和电离势。

（6）CASSCF 计算中可计算两自旋状态间的近似自旋—轨道耦合。

（7）电子圆二色性。

（8）用 GIAO 计算旋光性和旋光色散。

（9）超精细谱：g 张量，核的电四极常数，转动常数，四阶离心畸变项，电子自旋转动项，核自旋转动项，偶极超精细项，以及 Fermi 接触项。输入可以用广泛使用的 H. M. Pickett 的程序产生。

### 5.2.6 溶解模型

所有这些模型均使用自洽反应场(SCRF)方法模拟溶液中的体系。

（1）Onsager 模型（偶极和球反应场），包括在 HF 和 DFT 级别的解析一阶和二阶导数，在 MP2，MP3，MP4(SDQ)，CI，CCD 和 QCISD 级别的单点能计算。

（2）对于解析 HF，DFT，MP2，MP3，MP4(SDQ)，QCISD，CCD，CCSD，CID 和 CISD 的能量，以及 HF 和 DFT 的梯度和频率，Tomasi 等人的极化连续（重叠球）模型(PCM)。

- 对激发态计算溶剂影响。
- 计算溶剂出现时的很多特性。

（3）在 HF 和 DFT 级别，能量的 IPCM（静态等密度曲面）模型。

（4）在 HF 和 DFT 级别上的 SCI-PCM（自洽等密度曲面）模型，用解析方法计算能量和梯度，数值方法计算振动频率。

## 5.3 计算原理

### 5.3.1 概述

计算化学有两种方法（分子力学方法和电子结构理论）。它们所能完成的任务类型基本上是一样的。

(1) 计算特定分子结构的能量。和能量相关的一些性质也可以通过某些方法来计算。

(2) 完成构型优化，确定全局或局域最小点。构型优化主要取决于能量的梯度，也就是能量对原子坐标的一阶导。构型优化是化学计算的基础，任何性质的计算都是在已优化好的分子结构上进行的。一个分子结构对应一个波函，一个波函就可以解出一个能量值，在自然条件下，体系倾向于以能量最低的形式存在（也就是我们常说的最稳定的构型）。所给的分子结构（不管是手绘的还是来自晶体结构的）在转换为高斯输入的文件时，由于画的不准确（如立体的画成平面的等）和具体化学环境的变化（在不选择溶剂时，默认是在气相中优化，这与晶体环境是完全不同的），而存在一些不合理的地方。所以首先要进行优化，才能进行其他类型的性质计算。

(3) 计算由于分子内原子间运动所引发的分子振动频率。频率是能量对原子坐标的二阶导。频率计算还可以确定其他与二阶导有关的性质。不是所有的化学计算方法都能

计算频率。

### 5.3.2 分子力学方法

分子力学方法是用经典物理的定律预测分子的结构和性质。很多程序里都有分子力学方法：如 MM3，HyperChem，Quanta，Sybyl 和 Alchemy 等。各种分子力学方法的差异主要是由所用的力场不同造成的。一个力场包括以下几个要素：一是，有一套定义势能和构成分子的各原子位置关系的方程。二是，定义在特定化学环境下描述一个元素特征的一系列原子类型。原子类型描述了元素在不同环境中的特征行为。如羰基上碳的化学行为与甲基上碳的化学行为是完全不同的。原子类型与杂化方式，电荷及与之相连的其他原子有关。三是，使方程和原子类型与实验值吻合的一个或多个参数。参数定义了力常数，力常数在方程中用于把原子特征（键长，键角等）与能量联系起来。对分子体系中的电子，分子力学方法不能给出明确的处理。它是在核相互作用的基础上完成计算。电子效应已经暗含在参数化的力场中。这种近似使得分子力学计算是不昂贵的，可以用于计算含数千个原子的体系。

不过同时也带来了一些限制：①每一种力场（其实就是每一种分子力学方法，注意：每一种参数化的力场对应着一种分子力学方法，参数化的过程就是对方法施加限制使之只能适应特定类型分子计算的过程。这简化了计算但限定了它的使用范围）只能适应于特定类型的分子。还没有哪一种力场是普适的，可以用于所有分子体系的计算。②电子效应的忽略意味着分子力学方法不能处理电子效应占主导地位的化学问题，例如他们不能描述键形成或键断裂的过程。③取决于微妙的电子细节的化学性质也不能用分子力学方法来处理。

### 5.3.3 电子结构理论

电子结构方法是以量子力学而非经典力学作为计算的基础。在量子力学中，分子的能量和其他相关性质是通过解薛定谔方程得到的。不过对于太大的体系来说，准确求解薛定谔方程是不太可能的。

各类电子结构方法的不同主要表现在求解薛定谔方程所做的近似上。主要可分为：

A 半经验方法：半经验方法，如 AM1，MINDO/3 and PM3 等。MOPAC，AMPAC，HyperChem and Gaussian 上都有这些程序。其特点是用根据实验数据所确定的参数简化薛定谔方程的求解计算。由于参数的设定是由实验数据决定的，所以不同的方法适用于不同的体系。主要的应用对象是有机体系。可以计算很大的体系，计算时间短，对其适用的体系，可以达到较好的精度。

B 从头算方法：与分子力学方法或半经验方法的差异在于在计算过程中不使用任何来自实验的参数，只使用以下几个物理常数：光速，电子和核的电荷，质量和普郎克常数。所有计算都建立在量子力学原理上，这就是为什么这种方法被称为从头算的原因。高斯中提供了几乎所有的从头算方法。在解薛定谔方程时，从头算方法使用了严格的数学近似，这使求解变得方便，但也引入了误差。

一般情况下，半经验方法只能对分子提供定性的描述，在参数和所要研究的体系比较适合的情况下，可以对分子提供比较准确的定量的描述。而从头算方法因为没有由实验数据确定的参数。所以可计算的体系的范围要大得多（而半经验方法的使用通常是局限于某一类体系），而且可以对分子提供高精度的描述和性质的预测。特别是后 H-F 从头算法，克服了 HF 方法不能很好处理电子相关的缺陷，使其应用范围进一步扩大，但注意所需的计算耗费也大大增加了。早期从头算方法所能处理的分子尺度是有限的。现在用工作站(应该还有并行技术)可以使我们比较准确地处理由上百个原子组成的体系，当然计算量也是相当大的，在一个 P4 单机上（主频：2.4G，内存：512+256）完成一个含上百个原子的体系的计算时，用 HF/6-31+G（D，P）模型要花一个多月的时间完成优化和频率两步计算。以目前的经验来看，在这样配置的单机上完成由 50 个左右的原子组成的体系的计算，从时间上来看是可以接受的。高斯中的从头算方法可以处理任何体系（包括金属，只是在精度上可能与其他一些软件如 ADF 有些不足，高斯的强项应该是在处理分子机理和过渡态），除了可以研究气态情况下分子的基态外，高斯还能研究分子的激发态，及相应的在溶液中的状态。

C 密度泛函方法：密度泛函方法为最近发展起来的第三类电子结构方法，在很多方

面与从头算方法类似。密度泛函方法的长处在于它包含了电子相关。而 Hartree-Fock 方法只是在平均的意义上处理电子相关。这使得在某些体系和同等的时间耗费上，DFT 计算具有比 HF 方法更高的精度。

注意：在研究中比较不同计算水平上的结果是没有意义的。详细的关于理论知识的介绍请参考相关量子化学书；黑箱操作是完全可以的，但量子化学知识的欠缺将使我们只能做一些基本的运算，因为无论是软件自身还是对体系的有一定深度的说明都需要一定的理论底子。



# 第六章　安装和运行

## 6.1　软硬件要求

由于笔者使用的是高斯 WINDOWS 单机版本，所以在此主要介绍 WINDOWS 下的要求。

### 6.1.1　硬件环境

Pentium II 以上微机。荐用Pentium III/800、Pentium IV/1.4G 或更高档的计算机。为保证高的计算速度和大分子计算的容量，对内存、硬盘的要求较高。专门用于量子化学计算研究工作的机器，其基本配置应为：内存≥128M，G98 专用硬盘分区≥10G。可以保证较大的分子或使用高级大基组的计算作业能正常进行。因PC 机一般都只配置IDE 硬盘，I/O 速度较慢。当计算作业需频繁执行硬盘读写时，相当于快马拉破车，CPU芯片的效率不能正常发挥。为提高计算速度，在许多场合下加大内存容量比提高机器的主频显得更为重要。有条件的话，最好将内存提高到512M 甚至2G。在这样的配置下，一般的SCF-HF 和反应途径计算均可采用In Core 模式运行。此时，全部的数据交换都将在内存中进行，不必劳驾硬盘，计算效率可与最快的工作站媲美。笔者所用的是P4,1G内存。计算含C,H,N,O,S的约40个原子的体系，通常用B3LYP/6-31G(D)。再大，计算耗费就大了。若是再加上弥散函数，真正地想要研究个什么，恐怕得以星期为单位考虑计算时间。一两个月出结果很正常。

### 6.1.2　操作系统

操作系统应为Windows 98、Windows Me、Windows 2000 或Windows XP（G98W 虽然也可在Windows 95 上正常完成安装，但因后者的32 位总线是模拟的，与G98W 不完全匹配。运行作业常会莫名其妙地出现死机）。以个人计算经验来看，如果涉及到的计算量比较大，操作系统还是以XP为好，虽然占的内存较大，但系统稳定。笔者刚开始用

的是W98，因计算量大导致系统崩溃，后用W2000，又因计算量过大导致系统崩溃（现象是出现蓝屏，提示系统出现了错误），现用WXP，再未出现过因计算量导致系统崩溃的情况。对于XP系统如果还出现此类问题，建议换小基组试试，若小基组能算，则表明确实是系统承受不了这么大的计算量，只有换用服务器或工作站了。不知高斯WINDOWS版本能否在LIUX下用，据说它的操作系统更稳定。

## 6.2 安装

### 6.2.1 硬盘分区方案

最好不要将Gaussian 安装在C 盘（系统盘），应令它与作业的输入、输出文件子目录以及ChemOffice、HyperChem Gview等辅助软件共同占用一个专门的硬盘分区（虚拟驱动器）。这样当C 盘因中毒或其他意外原因必须重新格式化时，这些软件目录下积累的重要计算输入文件、检查点文件和结果文件不致丢失。Gaussian 并不是真正的图形界面软件。不同于ChemOffice、HyperChem 等"真Windows 应用软件"，它在运行时不需要通过*.dll 文件与Windows 系统进行动态连接，其初始化文件（Gaussian）亦不写入Windows 系统内。只要G98W 的安装位置不在系统盘。即使后者格式化并重装了Window系统，Gaussian在新的平台上可照样正常运行而不必重装。最好Gaussian独占一个分区。如果可能的话，可将除C盘外的任一个盘设为NTFS格式，据说在这个格式下，单个RWF文件的大小可设到4G（笔者未曾试过，因为通常计算16G的临时数据交换文件空间已足够了），而FAN32格式下只能设为2G。

### 6.2.2 安装软件

安装程序比较简单：将安装光盘插入光驱，启动安装程序Setup.exe，按照屏幕提示输入软件的"Serial Number"并设定程序根目录的路径，按"确定"键即可自动完成安装。版本Gaussian 安装后在Gaussian 根目录下包含99 个程序文件和5 个子目录。如图所示：

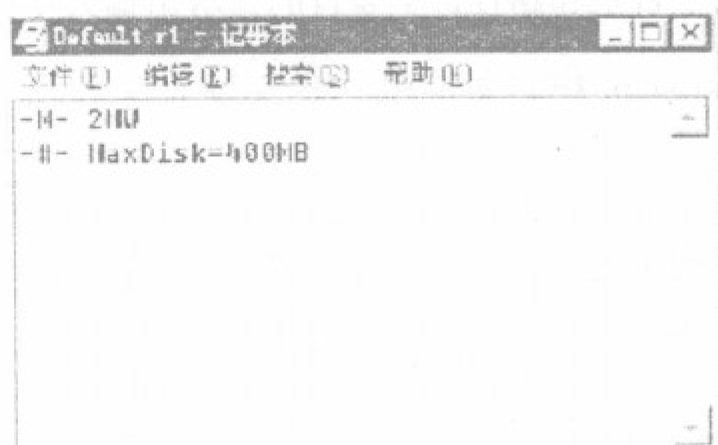
### 6.2.3Gaussian的补丁和升级

Gaussian 系列软件在每两个大升级版本中间都会有若干次小的升级，改善现存的缺陷和解决用户在使用中发现的问题。有licence 的软件用户可通过Internet 定期访问Gaussian 公司主页，下载所需的补丁或升级文件。不过即使有licence，也得要升级费用的。（网址：www.gaussian.com）

### 6.2.4　定制软件运行时占用内存和硬盘的最大空间

在Gaussian 上运行的每个作业均可在输入文件的Route section（即带#号的行）通过关键词规定作业运行时许可占用的最大内存和硬盘空间。具体格式如下：%mem=10MW 。1 MW等于8MB，所以这个命令设置计算所使用的内存为80MB。如不设置，高斯使用默认的内存和硬盘空间：内存48M，硬盘空间是2G，这个默认设置，尤其是内存设置，对于大的计算是不够的。通常可以设为自己计算机允许的设置值（笔者一般都设为700M内存，10G硬盘空间）。但如每次启动作业都进行这样的修改则比较麻烦。用户可以通

过在根目录\G98\下创建一个名为**Default.Rou** 的文件对上述两项的缺省值进行设定。在根目录\ Gaussian \下可找到3 个名为**Default.r1 Default.r2 Default.r3**
的文件，它们可作为创建Default.Rou 文件的模板。它们的内容相同，且为Text 格式。可用Windows下的“记事本”（即Notepad）打开浏览和编辑。图为原始的Default.r1 被打开后显示的内容。




用记事本打开 Default.r1 用以编辑 Default.Rou 文件

Gaussian 中定制内存和硬盘空间的单位可采用KB、MB、GB、KW、MW 或GW（采用任一种单位程序均能正确识别）。其中W 表示1 个“双精度字”（a word of double precise），1W=8B。故

-M- 2MW 表示最大许用内存占用为16MB

-#- MaxDisk=400MB 表示最大许用硬盘占用为400MB

选取的定制大小必须与计算机的配置相匹配。即：计算机的总内存扣除系统运行必须的内存占用后的可用余额，以及G98W 所在驱动器上剩余可用空间。原始的Default.r1 上给出的定制适用于内存32M、小硬盘的计算机。其计算容量有限，用户应根据计算机的实际配置进行修改。例如，在计算机内存为128MB、驱动器的剩余硬盘空间约为8GB 时，可将定制修改为

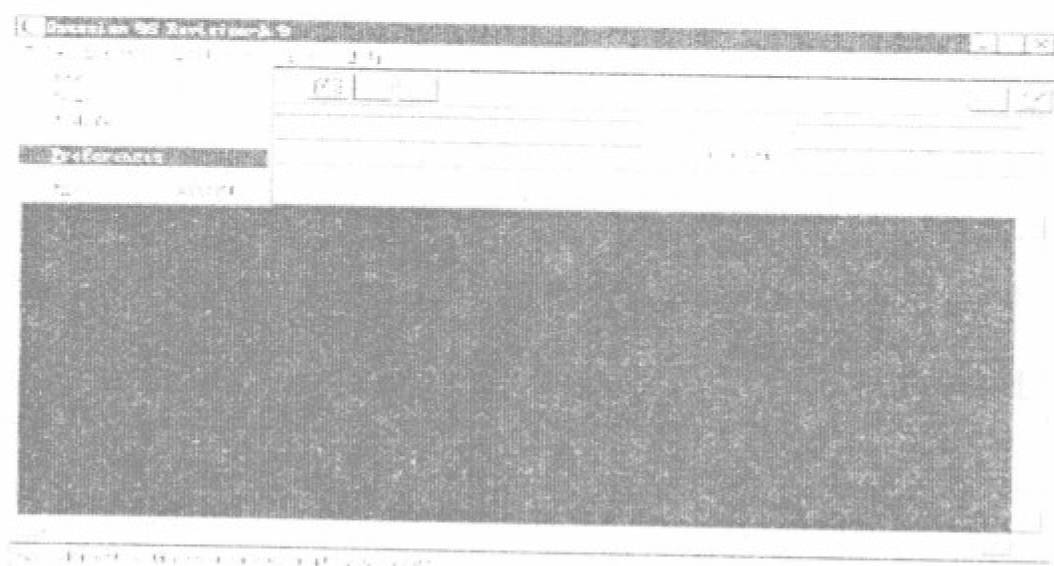
-M- 8MW

-#- MaxDisk=7GB （或7.5GB）

然后将文件改名，另存为Default.Rou 。定制的大小应考虑经常运行的作业的实际需要，并非越大越好。用户可以将Default.r1、r2、r3 三个文件，修改分别采用为大小不同的定制以作备用。

### 6.2.5 工作环境初始化设置

Gaussian安装后的首次启动时需进行工作环境初始化设置，规定主程序、检查点文件、输入输出文件等默认子目录和路径，主要目的是给出输入文件、输出文件等的存放地方。其内容记录在Gaussian 根目录下的初始化文件g03.ini 上。用户可以在启动Gaussian 前用Notepad 对该文件直接编辑修改，也可点击“File”下拉菜单中的“Preference”选项在程序界面上进行设定。下面介绍后一种初始化方式。在主窗口上打开下拉菜单File



点击“Preference”选项后将跳出如图所示的“Gaussian Preference”对话框，图中给出了填写的实例。用户应根据您的计算机及软件安装的实际情况逐条正确填写。

图 G98W 工作环境初始化设置对话框

6 个栏目的含义为：

（1）ASCII Editor 外部ASCII 文本编辑器，用于编辑输入、输出文件，Default.Rou、gaussw.ini及其他Text 格式文件。GaussW 安装时自动设定为Windows 附件中的Notepad。因Notepad 可编辑文件的最大长度仅为64KB，而大分子计算的输出文件长度有时达到几百KB。这时，用Notepad 无法打开。建议改用功能强大的文本编辑器如

EditPlus 2.1（在“Computer Chemistry 2001”光盘上已提供），并设定相应的路径。或用记事本也可。可以根据个人条件选择打开输出文件的格式。

（2）Bin Path GaussW　执行程序文件所在路径。通常放在安装高斯时自动生成的TEST文件夹中，也可以自己设置。在设置时，文件夹的名字最好用英文或拼音，以免高斯不能识别。

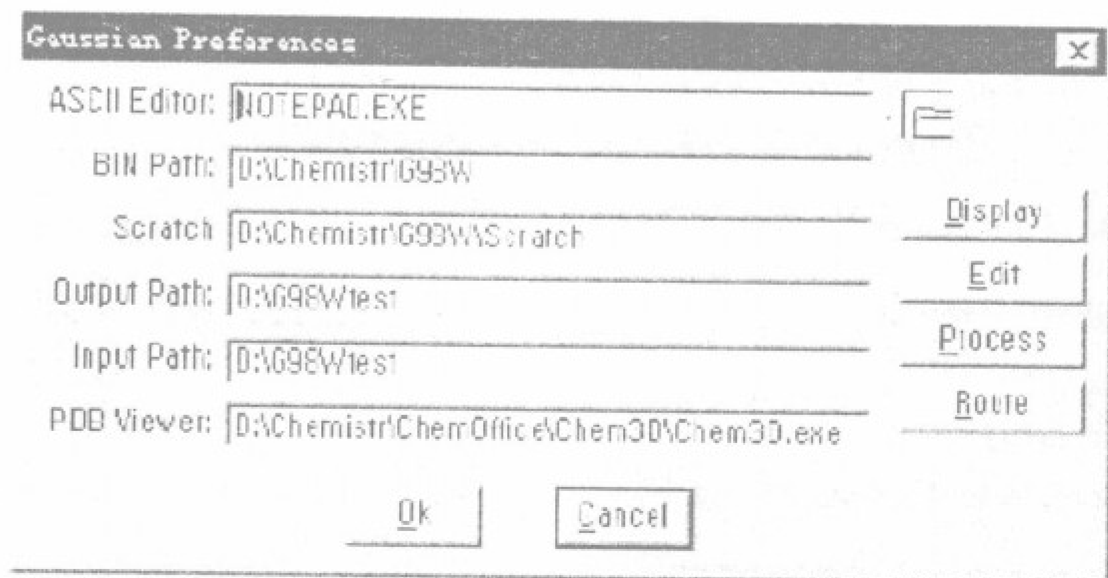
（3）Scratch Path GaussW　检查点文件和运行时的中间文件的位置和路径。默认是Scratch文件夹（这个文件夹是在安装过程中自动生成的），如本栏空白，则这些文件将在输入文件所在子目录下生成。建议将其设定于GaussW 根目录下的\Scratch 子目录。

（4）Output Path GaussW　作业运行结果的输出文件*.out 的位置和路径。可选择与输入文件路径相同，也可另行定义。通常放在安装高斯时自动生成的TEST文件夹中。

（5）Input Path GaussW　作业输入文件*.gjf 的位置和路径。

（6）PDB Viewer　默认的分子图形外部浏览器，用于在作业完成后马上在线浏览当前分子的图形。当G98W 在作业正常结束（在主窗口出现字符串Normal termination of Gaussian 98）后，工具条上的PDB 浏览器按钮 即会显亮。点击此按钮即可进行浏览。同时，在已指定的Scratch 子目录内自动生成一个与输入文件同名的PDB 格式文件*.pdb。能识别和打开PDB 格式文件的Windows 应用软件有Chem3D 5.0、HyperChem 6.1和AlChemy 2000 以及GVIEW等。根据ZORK的建议：在这一项中需要注意的是这些软件所在目录中不能存在汉字等GAUSSIAN不能识别的字符，这些字符的存在会导致GAUSSIAN与这些软件间不能建立关联。可有时即使是在注意了以上问题后，依然不能在GAUSSIAN与这些软件间建立关联。也就是不能在线浏览当前分子的图。此时，笔者建议不要在此花太多时间，可放弃这个功能。直接打开GVIEW等软件，从软件中调入输入文件，输出文件和检查点文件，效果是一样的。

点击屏幕上ROUTE，可在出现的框中设定硬盘空间




个人建议：命令要多试，不要害怕出错；所给的默认的内存和硬盘空间设置完成高斯自带的练习是没问题的；应尽可能地学些电脑知识。电脑是量化程序的载体，熟悉电脑有助于更好地使用量化软件；在计算过程中最常需要改动的是内存，其次是硬盘空间，其他的采用默认设置对计算无影响。内存设置方式：输入文件的 Route section（即带#号的行）]：%mem= …

硬盘空间设置设置方式：① 在高斯"Preference"中ROUTE设置；② 在高斯目录下Default.r1 Default.r2 Default.r3 中设置；GIVEW的安装和GAUSSIAN是一样的，都是很智能化的。

### 6.2.6 关于 scratch 文件

（1）指定 scratch 文件的操作和位置

Gaussian在计算过程中使用数个scratch文件。它们包括：

a. Checkpoint文件：*name*.**chk**

b. 读写文件：*name*.**rwf**

c. 双电子积分文件：*name*.**int**

d. 双电子积分的导数文件：*name*.**d2e**

默认情况下，这些文件由Gaussian处理进程的ID命名，并存储于由(UNIX)环境变量**GAUSS_SCRDIR**定义的scratch目录中。还可以在这个目录中察看*name.inp*形式的文件。这些是程序使用的内部输入文件。如果没有设置环境变量，则路径默认为Gaussian计算

的当前工作目录。

这些文件在计算成功结束后默认删除。但是，你可能会希望保存checkpoint文件，用于以后其他的Gaussian计算任务，用于可视化程序，或者重新开始一个失败的计算，等等。这可以通过在Gaussian输入文件中使用**%Chk**命令，对checkpoint文件直接命名和/或为其提供路径来实现。例如：

%Chk=water

这一位于输入文件开始的命令，给出checkpoint文件的名称**water.chk**，覆盖通常产生的名称，使这个文件在任务结束后被保存。这样，这个文件就保留在当前目录中。但是，下面的命令将指定其他的目录位置和文件名：

%Chk=/chem/scratch2/water

如果scratch文件目录的磁盘空间有限，但是系统有其他的磁盘空间可用，可以把scratch文件分割后存储到几个磁盘位置中。下面的命令可以定义其他scratch文件的名称和位置：

**%RWF=***path* *读写文件*

**%Int=***path* *积分文件*

**%D2E=***path* *积分导数文件*

一般情况下，读写文件是最大的，所以经常为它指定其他位置。

（2） 跨磁盘分割scratch文件

对于在两个或更多磁盘（或文件系统中）上分割读写文件，积分文件，和/或积分导数文件，提供了可选的语法。下面是**%RWF**命令的语法：

**%RWF=***loc1,size1,loc2,size2,...*

其中的每个*loc*是目录位置或文件路径名，每一个*size*是该目录中文件片段的最大尺

寸。Gaussian将对任何定义目录的*loc*自动产生唯一的文件名。在UNIX系统中，目录说明（不包含文件名）必须在末尾包含斜线“/”。默认的尺寸以字节为单位；数值后可以接**KB**，**MB**或**GB**（中间不插入空格）分别表示KB、MB或GB，或接**KW**、**MW**或**GW**，分别表示千位、兆位或吉位。注意1 MB=$1024^2$位=1,048,576位（而不是1,000,000位）。值**-1**接任何尺寸参数表示使用所有可用的空间，**0**值表示使用当前磁盘分区的空间。**-1**仅对最后指定的文件是有用的，在这种情况下是默认的。

例如，下面的指令把读写文件分割到三个磁盘中：

%RWF=/Dalton/s0/,60MW,/scratch/,800MB,/temp/s0/my_job,-1

文件片段的最大尺寸分别是480 MB、800 MB和无限制。Gaussian将对前两个片段产生文件名，第三个的名称给定为**my_job**。注意目录说明的末尾包含斜线。

由于目前UNIX设备的限制，使用**-1**需要当心，因为它可能把一个文件片段延伸，超过系统所有剩余的磁盘空间；它的另一个作用是防止使用保存在列表中的任何附加的文件片段。

（3）保存和删除scratch文件

未命名的scratch文件在Gaussian计算结束后默认被删除，命名的则被保存。**%NoSave**命令可以用来改变这一默认约定。当在输入文件中包含这一指令时，指令出现在输入文件**%NoSave**以前的已命名scratch文件（以及所有未命名的scratch文件）将在计算后被删除。但是如果命名文件的%指令出现在**%NoSave**指令之后，文件将被保存。例如，下面的命令定义checkpoint文件名，以及读写文件的替代名称和目录位置，导致在Gaussian任务结束后只保存checkpoint文件：

%RWF=/chem/scratch2/water　　*到这里为止的文件都被删除*

%NoSave

%Chk=water　　*到这里为止的文件都被保存*

### 6.2.7 Gaussian 03的链接

下面的表列出了 Gaussian 03 的构成程序——也就是所说的链接（link）——及其主要功能：

| 链接 | 功能 |
|---|---|
| **L0** | 初始化程序，控制占位 |
| **L1** | 处理计算执行路径，创建执行链接的列表，并初始化 scratch 文件 |
| **L101** | 读取标题和分子说明部分 |
| **L102** | FP 优化 |
| **L103** | Berny 优化到最小值和 TS，STQN 过渡态寻找 |
| **L105** | MS 优化 |
| **L106** | 力常数或偶极矩的数值微分，用以获得极化率或超极化率 |
| **L107** | 线性同步过渡(LST)的过渡态寻找 |
| **L108** | 势能曲面扫描 |
| **L109** | Newton-Raphson 优化 |
| **L110** | 能量的二阶数值微分产生频率 |
| **L111** | 能量的二阶数值微分，用以计算极化率和超极化率 |
| **L113** | 使用解析梯度进行 EF 优化 |
| **L114** | EF 数值优化(仅使用能量) |
| **L115** | 使用内反应坐标(IRC)追踪反应路径 |
| **L116** | 数值的自恰反应场(SCRF) |
| **L117** | 后-SCF SCRF |
| **L118** | 轨迹计算 |
| **L120** | 控制 ONIOM 计算 |
| **L121** | ADMP 计算 |
| **L122** | 平衡计算 |

| L202 | 重新定位坐标，计算对称性，检查变量 |
| --- | --- |
| L301 | 产生基组信息 |
| L302 | 计算重叠积分，动能和势能积分 |
| L303 | 计算多极积分 |
| L308 | 计算偶极速率和 Rx▽积分 |
| L310 | 用简单方式计算 spdf 双电子积分 |
| L311 | 计算 sp 双电子积分 |
| L314 | 计算 spdf 双电子积分 |
| L316 | 打印双电子积分 |
| L319 | 对近似的自旋-轨道耦合计算单电子积分 |
| L401 | 形成初始 MO 猜测 |
| L402 | 进行半经验和分子力学计算 |
| L405 | 初始化 MCSCF 计算 |
| L502 | 迭代求解 SCF 方程(用于通常的 UHF 和 ROHF,所有的直接方法,以及 SCRF) |
| L503 | 使用直接最小化迭代求解 SCF 方程 |
| L506 | 进行 ROHF 或 GVB-PP 计算 |
| L508 | 二次收敛 SCF 程序 |
| L510 | MC-SCF |
| L601 | 布居数和相关的分析(包括多极矩) |
| L602 | 单电子特性(势，场，和场梯度) |
| L604 | 求解 MO，或一个网格点的密度 |
| L607 | 进行 NBO 分析 |
| L608 | 非迭代 DFT 能量 |
| L609 | 分子中的原子特性 |
| L701 | 单电子积分一阶或二阶导数 |

| | |
|---|---|
| **L702** | 双电子积分一阶或二阶导数(sp) |
| **L703** | 双电子积分一阶或二阶导数(spdf) |
| **L716** | 处理优化和频率的信息 |
| **L801** | 双电子积分变换的初始化 |
| **L802** | 进行积分变换(对 in-core 方法是 $N^3$) |
| **L804** | 积分变换 |
| **L811** | 变换积分导数，并计算其对 MP2 二阶导数的贡献 |
| **L901** | 反对称化双电子积分 |
| **L902** | 确定 Hartree-Fock 波函的稳定性 |
| **L903** | 旧的 in-core MP2 |
| **L905** | 复合的 MP2 |
| **L906** | 半直接的 MP2 |
| **L908** | OVGF (闭壳层) |
| **L909** | OVGF (开壳层) |
| **L913** | 计算后-SCF 能量和梯度项 |
| **L914** | CIS，RPA 和 Zindo 激发能；SCF 稳定性 |
| **L915** | 计算五阶的量(用于 MP5，QCISD(TQ)和 BD(TQ)) |
| **L916** | 旧的 MP4 和 CCSD |
| **L918** | 重新优化波函 |
| **L1002** | 迭代求解 CPHF 方程；计算各种特性（包括 NMR） |
| **L1003** | 迭代求解 CP-MCSCF 方程 |
| **L1014** | 计算解析的 CIS 二阶导数 |
| **L1101** | 计算单电子积分导数 |
| **L1102** | 计算偶极导数积分 |
| **L1110** | 双电子积分导数对 Fock 矩阵的贡献 |

| | |
|---|---|
| **L1111** | 2 PDM 和后-SCF 导数 |
| **L1112** | MP2 二阶导数 |
| **L9999** | 完成计算和输出 |



# 第七章 高斯输入

初学时，可以调用高斯自带的练习进行计算已达到学习高斯的目的(在 example 和 exercise 文件夹中)。但最终我们需要构建自己的输入文件，本章主要介绍如何构建输入文件。

## 7.1 创建输入文件的目的

所有的量化程序（包括高斯）都是将所输入的分子转化为薛定谔方程，然后求解方程得到所需要的有关分子的性质。因此我们必须要将所研究的体系转化为高斯的输入文件，才能调入到高斯中进行计算。输入分子结构的合理性将直接决定着据此得到的薛定谔方程的合理性，也就影响着所得到的解的准确性，所以创建一个合理的输入文件是量化计算的一个重要环节。对于金属配合物，块体材料和纳米材料来说，构建合理的输入文件也是难点。

## 7.2 Gaussian 03输入概述

Gaussian 03的输入是在一个ASCII文件中包含一系列的行。Gaussian输入文件的基本结构由几个不同部分组成：

| 输入文件部分 | 用途 | 是否需要空行作为结束？ |
| --- | --- | --- |
| Link 0命令行（% section） | 定位和命名scratch文件 | 否 |
| 计算执行路径行(Route Section；即，#行) | 指定需要的计算类型，模型化学，以及其它选项。需要以#开头。 | 是 |
| 标题行（Title section） | 计算的简要说明 | 是 |
| 分子说明行（Charge & | 定义要研究的分子体系 | 是 |

| | | |
|---|---|---|
| Multipl., Molecule specification） | | |
| 可选的附加部分 | 通常用于特殊任务类型的输入需要 | 通常需要 |

在G03W的图形界面输入方式中，程序会在每一输入部分的终端按照需要自动添加空行，因此除了可选的附加部分之外，不需要手工输入终端的空行。G03W编辑输入文件的界面如下图所示：

文件菜单
编辑菜单
检查计算执行路径（Route Section）中的错误
选择多步任务数
Link 0 命令行
计算执行路径行
标题行
电荷与多重度
分子说明部分
返回主菜单并运行
返回主菜单
保存
放弃任务
检查计算执行路径
设定多步任务的开始任务

Job Entry
File Edit Check-Route Set-Start
Additional Steps 0
% Section
Route Section # HF/6-31G(d)
Title Section water energy
Charge & Multipl. 0 1
Molecule Specification
O -0.464 0.177 0.0
H -0.464 1.137 0.0
H 0.441 -0.143 0.0

大多数Gaussian 03任务只需要第二、三、四部分。这是一个水分子单点能计算的例子，对应的G03W输入方式见上图：

| | |
|---|---|
| # HF/6-31G(d) | *计算执行路径部分* |
| | |
| water energy | *标题部分* |

```
0 1                                       分子说明
O    -0.464    0.177    0.0               （笛卡尔直角坐标）
H    -0.464    1.137    0.0
H     0.441   -0.143    0.0
```

在这个任务中，计算执行路径和标题部分都只有一行。分子说明部分从分子电荷和自旋多重度的行开始：0电荷（中性分子），自旋多重度是1。电荷和自旋多重度行之后是描述分子中每个原子位置的行；本例使用笛卡尔直角坐标。关于分子说明更详细的讨论参见本章后面部分。

下面是使用Link 0命令和附加输入部分的输入示例：

```
%Chk=heavy                                Link 0部分
#HF/6-31G(d) Opt=ModRedundant             计算执行路径部分

Opt job                                   标题部分

0    1                                    分子说明部分
atomic coordinates …
                                          几何优化过程中为内坐标加入的键长和键
3 8                                       角
2 1 3
```

这一任务进行几何优化。分子说明之后的输入部分被**Opt=ModRedundant**关键字使用，在几何优化过程中用内坐标提供附加的键长和键角。该任务还定义了checkpoint文件名。

Link 0命令在最后一章介绍，在本章倒数第二部分有个别的讨论。余下的输入在本

部分后面各小节中讨论。为了方便，下面的表列出了Gaussian 03输入文件中所有可能出现的部分，以及相应的关键字。

## 7.3 Gaussian 03输入部分分类

| 部分 | 关键字 | 终端是否需要空行？ |
| --- | --- | --- |
| Link 0 命令 | *%命令* | 否 |
| 计算执行路径部分(#行) | *全部* | 是 |
| 另外的占位段 | **ExtraOverlays** | 是 |
| 标题部分 | *全部* | 是 |
| 分子说明 | *全部* | 是 |
| 修改坐标 | **Opt=ModRedundant** | 是 |
| 原子连接关系说明 | **Geom=Connect** *或* **ModConnect** | 是 |
| 第二个标题*和分子说明 | **Opt=QST2** *或* **QST3** | 是 |
| 第二套坐标的修正 | **Opt=ModRedun** *和* **QST2** *或* **QST3** | 是 |
| 第二套坐标的原子连接关系说明 | **Geom=Connect** *或* **ModConnect** *以及* **Opt=ModRedun** *和* **QST2** *或* **QST3** | 是 |
| 第三个标题*和初始过渡态结构 | **Opt=QST3** | 二者都是 |
| 第三套坐标的修正 | **Opt=(ModRedundan, QST3)** | 是 |
| 第三套坐标的原子连接关系说明 | **Geom=Connect** *或* | 是 |

| | | |
|---|---|---|
| | ModConnect | |
| | Opt=(ModRedun, QST3) | |
| 原子质量 | IRC=ReadIsotopes | 是 |
| 关心的频率 | CPHF=RdFreq | 是 |
| 初始力常数(笛卡尔) | Opt=FCCards | 是 |
| 能量与力的精度 | Opt=ReadError | 否 |
| BOMD/ADMP 输入(一个或更多的部分) | ADMP 和 BOMD | 是 |
| 基组说明 | Gen, GenECP, ExtraBasis | 是 |
| 基组变更 | Massage | 是 |
| ECP 说明 | ExtraBasis, Pseudo=Cards, GenECP | 是 |
| 密度拟合基组说明 | ExtraDensityBasis | 是 |
| 背景电荷分布 | Charge | 是 |
| 有限场因子 | Field=Read | 是 |
| 使用的对称性类型 | Guess=LowSymm | 否 |
| 轨道说明** | Guess=Cards | 是 |
| 轨道变更** | Guess=Alter | 是 |
| 轨道重新排序** | Guess=Permute | 否 |
| PCM 溶剂模型输入 | SCRF=Read | 是 |
| COSMO/RS 文件名 | SCRF=COSMORS | 否 |
| CAS 态平均的权重 | CASSCF=StateAverage | 否 |
| 进行自旋—轨道耦合计算的态 | CASSCF=Spin | 否 |
| 每个 GVB 对的轨道数 | GVB | 否 |
| 备用的原子半径 | Pop=ReadRadii *或* | 是 |

| | | |
|---|---|---|
| | **ReadAtRadii** | |
| 静电特性的数据 | **Prop=Read** *或* **Opt** | 是 |
| 立方空间文件名(以及选项卡的输入) | **Cube** | 是 |
| NBO 输入 | **Pop=NBORead** | 否 |
| 轨道冻结信息 | **ReadWindow** *选项* | 是 |
| 精选的 OVGF 轨道 | **OVGF=ReadOrbitals** | 是 |
| 温度，气压，原子质量 | **Freq=ReadIsotopes** | 否 |
| PROAIMS/Pickett 输出文件名 | **Output=WFN** 或 **Pickett** | 否 |

* 空行也用于把第二或第三个标题部分与相应的分子说明部分隔离。

** UHF 任务使用分开的 α 和 β 部分(它们由空行分开)。

## 7.4 输入语法

一般情况下，Gaussian 输入遵循下面的语法规则：

（1）输入是自由格式，且大小写无关。

（2）空格，TAB 键，逗号，正斜杠“/”都可以作为一行内不同项之间的连接符。多个空格作为一个分隔符处理。

（3）关键字的选项可以用以下格式指定：

*keyword* = *选项*

*keyword*(*选项*)

*keyword*=(*选项 1*, *选项 2*, ...)

*keyword*(*选项 1*, *选项 2*, ...)

多个选项放在括号中，并用任何有效的分隔符分开(习惯用逗号，如上所示)。左括号前的等号可以忽略，这个等号的前后也可以随意加空格。

注意有些选项带有数值；本例中，选项名的后面接等号：如 **CBSExtrap(NMin=6)**。

（1）在整个 Gaussian 03 系统中，所有的关键字和选项都可以使用能相互区分开的缩写形式。因此，**SCF** 关键字的 **Conventional** 选项可以缩写成 **Conven**，但不能写成 **Conv**（因为还存在 **Convergence** 选项）。无论 **Conventional** 和 **Convergence** 是否同时出现，对任何给定的关键字都要保证是有效选项。

（2）在 Gaussian 03 输入文件中，可以引用外部文件内容，使用的语法为：@*文件名*。这使得整个文件放到输入命令串的当前位置。命令加上**/N** 能防止被包含文件的内容在输出文件的开始部分回显。

（3）注释行以感叹号(!)开始，可以出现在一行中的任何位置。输入文件中可以随处加入整行的。

## 7.5 Gaussian 03 任务类型

Gaussian 03 输入文件的计算执行路径部分用于定义执行的计算类型。这一部分主要有三个关键部分：①任务类型；②计算方法；③基组。

下面的表列出了 Gaussian 03 中可以使用的任务类型：

| *关键字* | *任务类型* |
|---|---|
| **SP** | 单点能 |
| **Opt** | 几何优化 |
| **Freq** | 频率与热化学分析 |
| **IRC** | 反应路径跟踪 |
| **IRCMax** | 沿着指定的反应路径寻找最大的能量 |
| **Scan** | 势能曲面扫描 |
| **Polar** | 极化率和超极化率 |
| **ADMP 和 BOMD** | 直接动力学轨迹计算 |
| **Force** | 计算核力 |
| **Stable** | 测试波函稳定性 |

| | |
|---|---|
| **Volume** | 计算分子体积 |
| **Density=Checkpoint** | 只重新计算布居分析 |
| **Guess=Only** | 只打印初始轨道猜测；重新计算布居分析 |
| **ReArchive** | 只从 checkpoint 文件提取存档项 |

一般而言，只能指定一种任务类型关键字。例外的情况是：

（1）**Polar** 和 **Opt** 可以与 **Freq** 一起使用（但是 **SCRF** 不能和 **Opt Freq** 一起使用）。后一种情况中，几何优化之后自动在优化的结构上进行频率计算。

（2）**Opt** 可以与 **IRCMax** 一起使用，用于定义优化部分计算的选项。

如果在计算执行路径部分没有指定任务类型关键字，默认的计算类型通常是单点能计算(**SP**)。 而形式为：*方法 2/基组 2 // 方法 1/基组 1* 的计算执行路径，表示用*方法 1/基组 1* 进行几何优化计算，之后在优化的结构上用方法 *2/基组 2* 进行单点能计算。例如，下面的计算执行路径用 HF/6-31G(d)进行几何优化，之后用 QCISD/ 6-31G(d)模型化学进行单点能计算：

```
# QCISD/6-31G(d)//HF/6-31G(d) Test
```

在这个例子中，**Opt** 关键字是可选并且是默认的。注意 **Opt Freq** 计算不能使用此语法。

## 7.6 预测分子特性

下面的表格给出了常用量与产生这些量的 Gaussian 03 关键字之间的对应关系：

| *特性* | *关键字* |
|---|---|
| 原子的电荷 | **Pop** |
| 偶极矩 | **Pop** |
| 用传播子方法得到电子亲和力 | **OVGF** |

| | |
|---|---|
| 电子密度 | **Cube=Density** |
| 电子圆二色性 | **TD** |
| 静电势 | **Cube=Potential, Prop** |
| 静电势导出电荷 | **Pop=Chelp, CHelpG** 或 **MK** |
| 含频极化率/超极化率 | **Polar CPHF=RdFreq** |
| 高精度能量 | **CBS-QB3, G2, G3, W1U** |
| 超精细耦合常数（各向异性） | **Prop** |
| 超精细光谱张量（包括 *g* 张量） | **Freq=(VCD,VibRot[,Anharmonic])**；注意：*g* 张量也可来自于 **NMR** 计算 |
| 超极化率 | **Freq, Polar** |
| 用传播子方法得到电离势 | **OVGF** |
| IR 和 Raman 光谱 | **Freq** |
| 预共振拉曼光谱 | **Freq CPHF=RdFreq** |
| 分子轨道 | **Pop=Regular** |
| 多极距 | **Pop** |
| NMR 屏蔽和化学位移 | **NMR** |
| NMR 自旋-自旋耦合常数 | **NMR=SpinSpin** |
| 旋光性 | **Polar=OptRot CPHF=RdFreq** |
| 极化率 | **Freq, Polar** |
| 热化学分析 | **Freq** |
| 紫外/可见光谱 | **CIS, Zindo, TD** |
| 振-转耦合 | **Freq=VibRot** |
| 振动圆二色性 | **Freq=VCD** |

## 7.7 模型化学

方法和基组的组合定义Gaussian的模型化学，定义理论级别。每一个Gaussian任务必须指定方法和基组。这一般通过在输入文件的计算执行路径部分使用两个独立的关键字完成，虽然有些方法的关键字已经暗含了基组的选择。

下表列出了Gaussian使用的关键字，以及可用的任务类型。注意表中仅列出了解析的优化、频率以及极化率的计算；数值计算一般可用于未标注的方法(详见该关键字的讨论)。

**Gaussian 03**中使用的方法

| | SP, Scan | Opt, Force, BOMD | Freq | IRC | ADMP | Polar | Stable | ONIOM | SCRF | PBC |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 分子力学方法 | * | * | * | | | | | * | | |
| **AM1, PM3**（等） | * | * | *数值* | * | | | | * | | |
| **HF** | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * |
| **DFT**方法 | * | * | * | * | * | * | * | * | * | * |
| **CASSCF** | * | * | * | * | | * | | * | * | |
| **MP2** | * | * | * | * | | * | | * | | |
| **MP3, MP4(SDQ)** | * | * | | * | | * | | * | | |
| **MP4(SDTQ), MP5** | * | | | | | | | * | | |
| **QCISD,** | * | * | | * | | | | * | | |

| CCD, CCSD | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| QCISD(T) 或(TQ) | * | | | | | | * | | |
| BD | * | | | | | | * | | |
| OVGF | * | | | | | | | | |
| CBS, $G_n$, W1方法 | * | | | | | | | | |
| CIS | * | * | * | * | | * | | * | * |
| TD | * | | | | | | | * | * |
| ZINDO | * | | | | | | | * | |
| CI | * | * | | * | | | | * | |
| GVB | * | * | | * | | | | * | |

如果没有指定方法关键字，假定是 **HF**。大多数方法关键字前可加 **R**，用于闭壳层限制性波函的计算，加 **U** 用于非限制性开壳层波函的计算，或者加 **RO** 用于限制性开壳层波函的计算：例如，**ROHF**，**UMP2**，或 **RQCISD**。**RO** 仅用于 Hartree-Fock，所有的密度泛函方法，AM1，MINDO3，MNDO 和 PM3 的半经验能量和梯度，以及 MP2 能量；注意不能使用解析的 **ROMP2** 梯度。

在大多数情况下，只能指定一种方法的关键字，一种以上的关键字将产生奇怪的结果。然而也有一些例外：

（1） **CASSCF** 可以和 **MP2** 一起指定，进行包含电子相关能的 CASSCF 计算。

（2） **ONIOM** 和 **IRCMax** 的任务需要多种方法的说明。但是，这些方法作为这两个关键字的选项给出。

（3） 前面提到的*模型2//模型1* 的形式，可用于在几何优化之后，自动在优化的结构上进行单点能计算。

## 7.8 基组

基组是体系轨道的数学描述，对应着体系的波函。将其带入到薛定谔方程中，就可解出体系的本征值（也就是能量）。基组越大，所做的近似和限制就越少，对轨道的描述也就越准确，所求的解也就越准确，当然计算量也就越大。

电子结构计算的标准基组是用高斯函数的线性偶合来构造轨道。高斯程序提供了许多已定义好的基组（如 3-21G 等），这些基组可通过他们所包含的基函数目和基函类型来分类。基组给分子内每一原子分配一套基函用于模拟分子的轨道，而这些基函是由高斯函数线性偶合成的。这样的基函被称为收缩函数，构成这些收缩函数的高斯函数被称为初始函数。包含一个高斯函数的基函被称为未收缩函数。 除了使用高斯给的基组外，我们还可以使用自定义的基组，详见“GEN”关键词。

最小基组：是指该基组包含描述每一个原子来说是必须的，不可再少的的基函数目。如：H ：1S：C：1S，2S，$2P_x$，$2P_y$，$2P_z$ 。

STO-3G 基组是本书中的最小基组，“3G”的意思是每个基函由三个高斯初始函数组成。STO 是指：Slater-type orbitals。STO-3G 基组就是用高斯函数近似的斯莱特轨道（应该就是指用斯莱特行列式描述的轨道）。

劈裂价键基组：基组增大的一个方法就是增加每个原子的基函数目。3-21G 和 6-31G 就是劈裂价键基组，特点是对每一个价轨道用两个或更多的基函来描述[21 和 31 表示所使用的基函数目]。如：H ：1S，1S′；C：1S，2S，2S′，$2P_x$，$2P_y$，$2P_z$，$2P_x'$，$2P_y'$，$2P_z'$。

Double zeta basis set D95 基组。每个原子轨道用两个函数线性偶合成分子轨道。类似的，三重劈裂价键基组就是指用三个函数描述价轨道，如 6-311G。311 就是指三个函数。

极化基组：劈裂价键基组可以用于增大所描述轨道的大小（也就是轨道的尺寸），

但不能改变形状。极化函数可以通过给轨道添加角动量来改变轨道的形状（或者说更准确地描述分子的轨道，因为有些分子有很强的共轭体系，对这样体系的描述加极化函数是非常有必要的)。极化基组添加 d 函数给 C；添加 f 函数给过渡金属，添加 p 函数给 H。常用的极化基组 6-31G（D）表明在 6-31G 劈裂价键基组的基础上给重原子（如 CNS 等）添加 d 函数。还有一个极化基组 6-31G（D，P)，表明对重原子（如 C，N，S 等）添加 d 函数。对 H 原子添加 p 函数。也许有人会问：为什么要给 C 添加添加 d 函数？C 的价轨道是 2S，2P。与 d 无关呀？我们在讲轨道偶合的时候，说过所有的轨道对某一个轨道都有贡献，在计算过程中为了减少计算量，取了近似：将贡献小的去掉。而在计算资源允许的情况下，我们可以使用能更好地描述轨道的基函，所以可以考虑极化函数，就是极化基组，还可以考虑弥散函数，就是含弥散函数的基组。d 函数有卡文迪许型的（有 6 种类型）和纯的 d 函数（有 5 种类型)。这就是我们在输出中常看到的 5D 和 6D 的由来。同理，f 函数也有 7F 和 10F 这两种类型。

弥散函数：弥散函数是 S 和 P 型函数的扩大版，允许轨道占据更大的空间，对于弱相互作用体系（如吸附，氢键等)、有孤电子子对的体系、负离子体系、共轭体系和激发态体系，如不用弥散函数分子结构不能得到很好的描述。6-31G+（D）基组是在 6-31G（D）基础上对重原子添加弥散函数，6-31G++（D）则是在 6-31G+（D）的基础上对 H 添加弥散函数。不过根据计算的结果，H 上是否添加弥散函数对计算的精度影响不大。

Example 5.1　分别用 6-31G+（D）和 6-31G（D）两种基组计算，目的是比较弥散函数对计算精度的影响。注意键长和键角的比较。

高角动量基组：其实就是在极化基组的基础上给原子添加多个极化函数。如 6-31G+（2D)，就是给重原子（非 H 的非金属元素）添加两个 D 函数。6-31G++（2DF，3PD）表示在重原子和 H 原子上添加弥散函数，在重原子上添加 2 个 D 函数和 1 个 F 函数，在氢上添加 3 个 P 函数和 1 个 D 函数。这种基组常用在电子相关方法中描述电子间相互作用。注意：周期表中默认是从我们常用的第二行开始，H 和 $H_e$ 是不考虑的。

第三行元素所用的基组（也就是金属所用的基组，我们现在所用的第一行是从 C 开

始的）：这些原子有大的核，所以靠近核的电子（也就是常说的内层电子）用有效核势的方法进行近似。LANL2DZ 是最常用的基组。我们前面所用的 6-31G+（D）等基组也可以用于金属的计算。但一般不推荐使用。

常用基组总结如下：

| 基组 | 应用原子 | 描述与说明 |
| --- | --- | --- |
| STO-3G | [H-Xe] | 最小的基组，适用于较大的体系 |
| 3-21G | [H-Xe] | |
| 6-31G(d)（6-31G*） | [H-Cl] | 在重原子上增加极化函数，用于大多数情况下计算 |
| 6-31G(d，p)（6-31G**） | [H-Cl] | 在氢原子上增加极化函数，用于精确能量计算 |
| 6-31+G(d) | [H-Cl] | 增加弥散函数，适用于孤对电子、阴离子和激发态 |
| 6-31+G(d，p) | [H-Cl] | 在氢原子上增加 p 函数，6-31G(d，p)基础上增加弥散函数 |
| 6-311+G(d，p) | [H-Br] | 三 ZETA，在 6-31+G(d)基础上加额外的价函数，如果需要也可通过加上一“+”来实现对氢原子加上弥散函数 |
| 6-311+G(2d，p) | [H-Br] | 对重原子加上 2df 函数，并加上弥散函数，对氢重原子加上 1p 函数 |
| 6-311+G(2df，2p) | [H-Br] | 对重原子加上 2d 和 1f 函数，并加上弥散函数，对氢重原子加上 2p 函数 |
| 6-311++G(3df，2pd) | [H-Br] | 对重原子加上 3d 和 1f 函数，对氢重原子加上 2p 和 1d 函数，并且二者都加上弥散函数 |

## 7.9 任务的标题部分

这一部分在输入中是必需的，但并不被Gaussian 03程序解释。它将在输出文件中出现，用于识别和描述。 这一部分典型的包括：化合物名称，它的对称性，电子态，以及其他有关信息。标题部分不能超过五行，并且必须以一个空行作为结束。在使用一般基组或**ReadWindow**关键字的计算中，由于输出文件不包含这些选项的原始输入数据，因此强烈推荐任务的标题部分包含基组或冻结核选项的完整描述。

下面的字符禁止出现在标题部分中：@ # ! – _ \ 和所有的控制符，特别是^G。

## 7.10 分子说明概述

这一部分定义核位置和α与β自旋的电子数。有几种定义核结构的方法：可以是Z-矩阵，可以是笛卡尔直角坐标，或者是二者混合（注意笛卡尔直角坐标是Z-矩阵的一种特殊形式）。

分子说明部分的第一行指定分子的净电荷（一个有正负符号的整数）和自旋多重度（一个正整数）。因此，对于中性分子的单重态，应当输入0 1。对于阴离子自由基，使用-1 2。如果使用了**Geom=CheckPoint**，这是唯一需要的分子说明输入。如果在计算执行路径中包含**Geom=AllCheck**，全部分子说明（以及标题部分）可以忽略。

分子说明余下的部分给出分子中每个原子的元素类型和核位置。通常使用下面的格式：

*元素符号[-原子类型[-电荷]] [(参数=数值[, ...])]　　　原子的位置参数*

每一行包含元素类型，可选的分子力学原子类型和部分电荷。该原子的核参数在括号内的列表中指定。这一行的其他部分是原子位置的信息，可以是用笛卡尔坐标，也可以是Z-矩阵。我们先考虑第一项和最后一项，然后再讲其他项。

以下是在分子说明部分指定原子的基本格式（忽略所有其他选项）：

*元素符号, x, y, z*

*元素符号 [n] 原子1 键长 原子2 键角 原子3 二面角 [格式代码]*

虽然这些例子在一行内用空格分隔字符串，但是也可以用任何有效的分隔符。第一种指定原子使用笛卡尔直角坐标，第二种使用内坐标。两种格式都可以出现在同一个分子说明中。第二行可选的格式代码指定Z-矩阵输入的格式。在这里讲到的语法里，代码都是0。只有当通常的数据之后需要额外的参数时，例如在**ONIOM**计算中，才需要这个代码。*n*是一个可选的参数，在用**ONIOM**或不用冗余内坐标（这种情况很少）做几何优化计算时，定义要冻结的原子（详见**ONIOM**）。

*元素符号*是包含原子的化学符号或原子序数的字符串。如果使用元素符号，后面可以选择接其他数字字符，作为区分原子的标识符。一般情况是元素名后加上个整数，如：C1，C2，C3等。这对于下面的传统化学编号方式非常有用。

在第一种输入方式中，每行其余的项是定义核位置的笛卡尔直角坐标。在第二种输入方式中，*原子1*，*原子2*，*原子3*是前面定义的原子符号，用于定义当前原子的位置（另一种方法是，分子说明部分的变量值可以使用其它原子的行数，其中电荷和自旋多重度的行算作第0行）。

当前原子的位置定义为到*原子1*的键长，该键与*原子1*和*原子2*成键形成的键角，以及*原子2*和*原子3*的键与当前原子、*原子1*和*原子2*所在平面形成的二面（扭转）角。

这是乙烷分子说明部分的两个例子：

```
0  1   0,1
C   0.00   0.00   0.00      |  C1
C   0.00   0.00   1.52      |  C2,C1,1.5
H   1.02   0.00  -0.39      |  H3,C1,1.1,C2,111.2
H  -0.51  -0.88  -0.39      |  H4,C1,1.1,C2,111.2,H3,120.
H  -0.51   0.88  -0.39      |  H5,C1,1.1,C2,111.2,H3,-120.
H  -1.02   0.00   1.92      |  H6,C2,1.1,C1,111.2,H3,180.
H   0.51  -0.88   1.92      |  H7,C2,1.1,C1,111.2,H6,120.
H   0.51   0.88   1.92      |  H8,C2,1.1,C1,111.2,H6,-120.
```

左边使用的是笛卡尔直角坐标，右边是（使用元素符号的）Z-矩阵的例子。注意Z-矩阵开始的三个原子没有使用全部参数；只有从第四个原子开始，才对所有指定的参数使用前面定义的原子。

这是同一分子的另一种Z-矩阵形式：

```
0   1
C1
C2   C1   RCC
H3   C1   RCH   C2   ACCH
H4   C1   RCH   C2   ACCH   H3    120.
H5   C1   RCH   C2   ACCH   H3   -120.
H6   C2   RCH   C1   ACCH   H3    180.
H7   C2   RCH   C1   ACCH   H6    120.
H8   C2   RCH   C1   ACCH   H6   -120.
     Variables:
RCH = 1.5
RCC = 1.1
ACCH = 111.2
```

在这个Z-矩阵中，键长和键角由变量代替。变量值在最后一个原子说明之后的部分给出。在变量定义和原子位置定义之间由一个空行或用像下面这样的一行分开：

Variables:

对称性对分子结构的限制可以从内坐标表现出来。C-H的键长都用相同的变量定义，类似有C-C键长和C-C-H键角的设定。

Z-矩阵形式在任何情况下都可以使用，它在使用内坐标的几何优化中，作为初始结构是必需的(即，**Opt=Z-matrix**)。在后一种情况中，变量指明了需要优化的项。更多细

节参见**Opt**关键字的例子。

## 7.11 指定周期体系

周期体系在单位晶胞内用通常的分子说明方式指定。唯一必须的额外输入是在分子说明之后，加上一维、二维或三维平移矢量（中间不需要插入空行），表示体系重复的方向。例如，下面的输入指定对氯丁橡胶做一维PBC单点能计算：

```
# PBEPBE/6-31g(d,p)/Auto SCF=Tight

neoprene, [-CH2-CH=C(Cl)-CH2-] optimized geometry

0 1
C,-1.9267226529,0.4060180273,0.0316702826
H,-2.3523143977,0.9206168644,0.9131400756
H,-1.8372739404,1.1548899113,-0.770750797
C,-0.5737182157,-0.1434584477,0.3762843235
H,-0.5015912465,-0.7653394047,1.2791284293
C,0.5790889876,0.0220081655,-0.3005160849
C,1.9237098673,-0.5258773194,0.0966261209
H,1.772234452,-1.2511397907,0.915962512
H,2.3627869487,-1.0792380182,-0.752511583
Cl,0.6209825739,0.9860944599,-1.7876398696
TV,4.8477468928,0.1714181332,0.5112729831
```

最后一行定义平移矢量。注意TV作为原子符号设定。

下面的分子说明是BN的二维PBC计算使用的分子说明：

```
0,1
5      0    -0.635463    0.000000    0.733871
7      0    -0.635463    0.000000   -0.733871
7      0     0.635463    0.000000    1.467642
5      0     0.635463    0.000000   -1.467642
TV     0     0.000000    0.000000    4.403026
TV     0     2.541855    0.000000    0.000000
```

这是一层石墨的分子说明：

```
0 1
C           0.000000    0.000000    0.000000
C           0.000000    1.429118    0.000000
TV          2.475315    0.000000    0.000000
TV         -1.219952    2.133447    0.000000
```

最后，是砷化镓的三维PBC计算所需的分子说明：

```
0 1
 Ga         0.000000    0.000000    0.000000
 Ga         0.000000    2.825000    2.825000
 Ga         2.825000    0.000000    2.825000
 Ga         2.825000    2.825000    0.000000
 As         1.412500    1.412500    1.412500
 As         1.412500    4.237500    4.237500
 As         4.237500    1.412500    4.237500
```

| As | 4.237500 | 4.237500 | 1.412500 |
|---|---|---|---|
| TV | 5.650000 | 0.000000 | 0.000000 |
| TV | 0.000000 | 5.650000 | 0.000000 |
| TV | 0.000000 | 0.000000 | 5.650000 |

## 7.12 同位素和其他核参数

同位素和其他核参数可以在原子类型区域内，用加上括号的关键字和数值指定，例如下面的例子：

C(Iso=13,Spin=3) 0.0 0.0 0.0

这一行指定一个$^{13}$C原子，核自旋为3/2 (3 * 1/2)，位于原点。在参数列表里可以包含的项有：

（1）**Iso**=n：选择同位素。如果用整数指定原子质量，程序会动使用相应的真实同位素质量(例如，用18指定$^{18}$O，Gaussian会使用数值17.99916)。

（2）**Spin**=n：核自旋，单位是1/2。

（3）**ZEff**=n：有效电荷。这个参数用在自旋轨道偶合(参见**CASSCF=SpinOrbit**)，ESR g张量以及电子自旋—分子转动超细张量(**NMR Output=Pickett**)的计算中。

（4）**QMom**=n：核四极矩。

（5）**GFac**=n：核的g-因子。

## 7.13 分子力学的原子类型

分子力学计算中的分子说明也可以包含原子类型和部分电荷的信息。这里是一些例子：

| C-CT | *指定一个SP3脂肪族碳原子* |
|---|---|
| C-CT-0.32 | *指定一个SP3脂肪族碳原子，部分电荷为0.32* |
| O-O--0.5 | *指定一个羰基氧原子，部分电荷为-0.5* |

对每一个原子可以指定原子类型以及可选的的部分电荷，也可以指定核参数，例如：

```
C-CT(Iso=13)
C-CT--0.1(Spin=3)
```

## 7.14 指定空原子

具有力学类型 Bq (即“O-Bq”)的原子可以设定为对应原子的空原子，空原子具有正常的基函数和数值积分网格点，但是没有核电荷或电子。这用于平衡计算。这样的计算和Gaussian以前版本中**Massage**关键字的计算略微不同，在DFT的XC积分计算中，它包含了空原子的网格点。新方法中，重叠校正的一致性更好，更容易使用。注意，平衡计算也可以用**Counterpoise**关键字指定。

## 7.15 多步任务

Gaussian的多个任务可以组合在一起，成为一个输入文件。每次任务的输入可以用下面的形式与前面的任务步骤分开：

--Link1--

这是一个包含两步任务的输入文件例子：

```
%Chk=freq
# HF/6-31G(d) Freq


Frequencies at STP

```

```
(分子说明)


--Link1--
%Chk=freq
%NoSave
# HF/6-31G(d) Geom=Check Guess=Read Freq=(ReadFC,ReadIsotopes)

Frequencies at 300 K

(电荷和自旋)
300.0    2.0
(定义同位素)
```

这是一个在两种不同温度和气压下计算振动频率和进行热化学分析的输入文件，第一个在298.15 K和一个大气压，第二个在300 K和两个大气压。注意**--Link1—**行之前必须有一个空行。



# 第八章　常用的创建高斯输入文件的方法

## 8.1　常用的创建高斯输入文件的方法

输入文件的创建大致可分为两类：利用晶体文件产生输入文件；利用绘图软件画出分子结构然后转换为输入文件。

### 8.1.1　利用晶体文件产生输入文件

可以利用汪洋所编写的一个程序将晶体数据转化为高斯输入文件（网址：http://wforum.zixia.net/disparticle.php?boardName=Gaussian&ID=14201）。根据笔者使用的结果，转化效果很好，保持了晶体结构的原貌。以这种方式产生输入文件的优点，可以给出一个很好的初始构型【特别是对有很多可能构型的大分子，也就是我们所说的柔性分子，如果没有晶体数据作为选择构型的依据的话，就需要对多种可能的构型都做个计算，然后根据能量判定出能量最低的那个构型作为研究的对象。这个过程将大大增加我们的计算耗费。为什么要找出能量最低的构型呢？这是因为一个宏观体系中具有最可几分布的那些微观状态性质将代表宏观体系的性质，在自然条件下，这个状态的能量是最低的，也就是我们所说的势能面上的极小点（详细介绍见优化章节）。量化研究的起点就是要找出具有这个能量状态的结构（可根据能量最小来判断）】。一个好的初始构型将大大缩短这个寻找的过程。这就是使用晶体文件创建输入文件的原因。对于没有晶体结构的物质也可以用量化软件进行研究，但对于大分子来说，寻找并判断出用于研究的合适初始构型不是一件容易的事。关于汪洋晶体程序的使用请参见程序自带的使用说明。

### 8.1.2　利用 Gview，Chem3D（包括 Chemdraw）和 Hperchem 绘图软件产生输入文件

使用绘图软件构建高斯输入文件的优点是真正实现了量化软件的优势，即除了可以研究有晶体结构的物质外，还可以研究没有晶体数据的物质。毕竟在自然条件下，有晶体数据的物质只是一小部分。所以对于这些没有晶体数据物质来说，量化计算成了一个

强有力的而且是廉价的研究手段。但需要注意的是可以用绘图软件绘图并不表示我们可以随意地构建分子结构，相反，与用晶体数据构建高斯输入文件相比，在这个构建高斯输入文件的过程中，我们要付出更多努力，要更加谨慎，因为只有一个合理的输入结构才能确保下一步量化计算的顺利和正确。量化计算中很多的错误都是由于所给的输入结构不合理和命令不熟悉造成的。所以在用绘图软件构建输入文件前，一定要仔细琢磨所要研究的物质，确保输入的构型在原子的杂化方式（如 C 的 $SP^2$ 对应一个平面三角形的结构，在画分子结构时要将其体现出来）、键长、空间结构和对称性等方面的准确性，否则计算就会出错。下面分别扼要地介绍各种软件的使用（Chem3D 和 HperChem 摘自吴国是老师《高斯使用入门》）。

应用Gauss时，计算结果的图形显示以及较复杂分子的构建均需借助于辅助软件的配合使用。Gauss本身能识别和读入Brookhaven PDB 格式的分子描述文件（文件名为*.pdb 或*.ent），作业完成后又能通过**External PDB Viewer** 命令输出描述分子最后几何构型的*.pdb 文件。因此，能够读入和输出PDB 格式文件且带有分子构建和三维显示功能的计算机化学软件均可用作Gauss的辅助软件。

我们先来了解一下如何将绘图软件（GVIEW除外，因为它可以直接生成用于高斯计算的输入文件）生成的文件转化成可直接用于高斯计算和易于控制对称性的高斯输入文件。

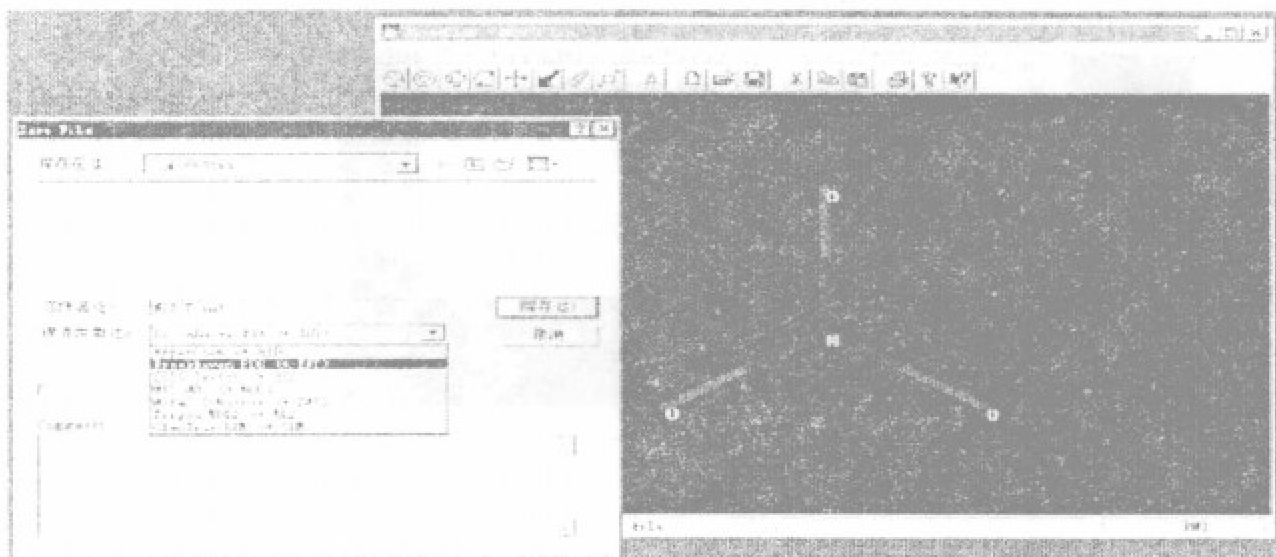
本法通用于能够输出*.pdb 或*.ent 文件的辅助软件。基本步骤：① 在辅助软件界面上构建分子，规整化为“标准构型”或用分子力学法进行初步几何优化；② 存为PDB 格式文件；③ 打开Gauss的主窗口，用Utilities-NewMat 读入PDB 格式文件并转换为Z-矩阵；

④ 在跳出的作业编辑对话框上补充完成输入文件。

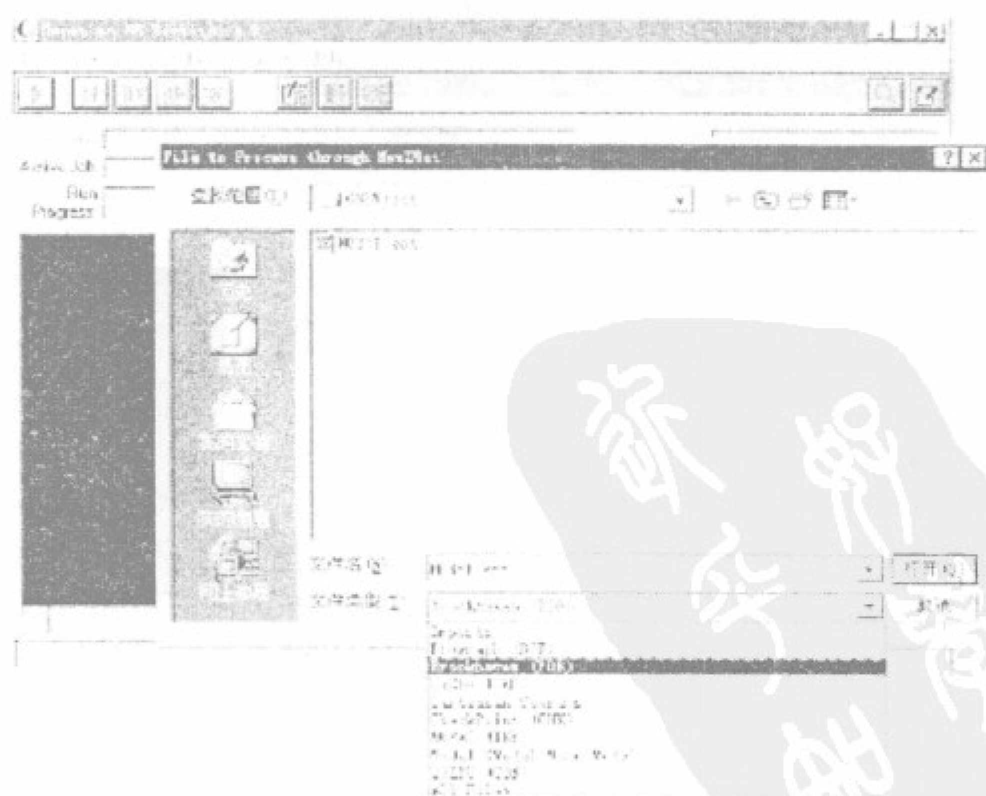
#### 8.1.2.1 用HyperChem构建输入文件

【例】用HyperChem 6.1 构建阴离子$NO_3^-$，并用Utilities-NewMat 转换为Gaussian从头计算或DFT计算用的输入文件。

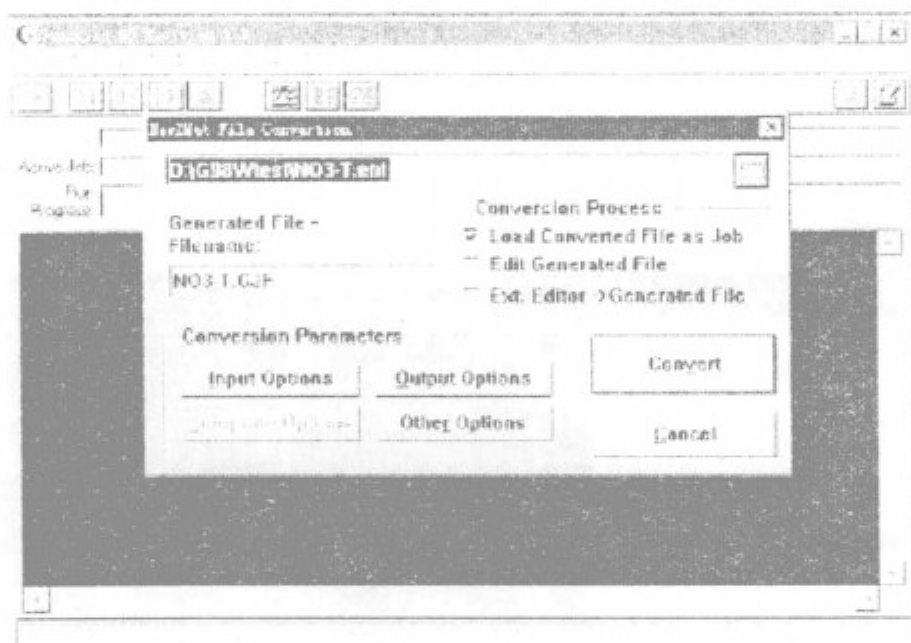
目标分子仅含4 个原子，故可在HyperChem 界面上直接建造。但因分子不是电中性，不能用下拉菜单命令“**Build→Add H & Model build**”将其规整到标准构型，亦不能用分子力学法（MM）处理，故在保存文件之前，先用PM3 法进行预优化，然后，点击“**File→Save as**”命令，在工作子目录下将分子描述文件保存为PDB 格式，取文件名为NO3-T.ent。最后一步操作如图所示：



在HyperChem 6.1 上构建NO3−并将分子描述文件存为PDB 格式（NO3-T.ent）；然后，启动Gauss，点击下拉菜单“**Utilities→NewZmat**”，跳出如下图所示的 “**File to Processthrough NewZMat**”对话框。询问用户欲处理的文件名和类型。

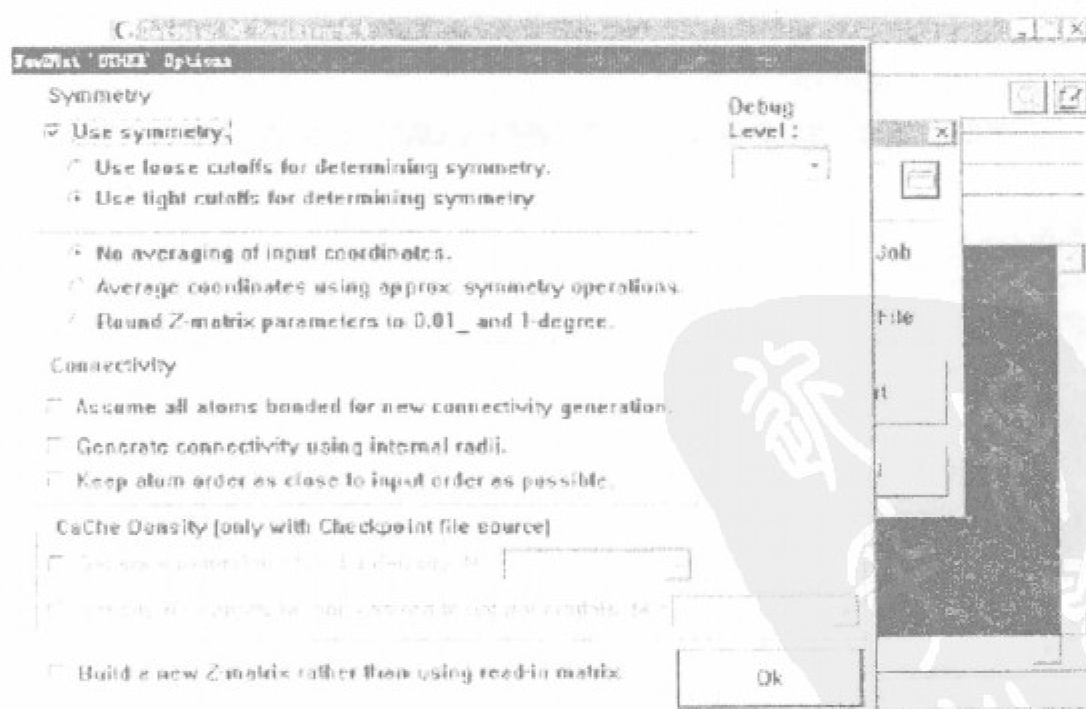


找到产生的输入文件所在目录（最好是专门设一个用于高斯计算文件夹，并点选"Brookhaven PDB"文件类型，然后点选文件NO3-T.ent，点击对话框下的"打开**(O)**"钮，当前对话框消隐并跳出一新对话框**"NewZMat Files Conversion"**，如下图所示



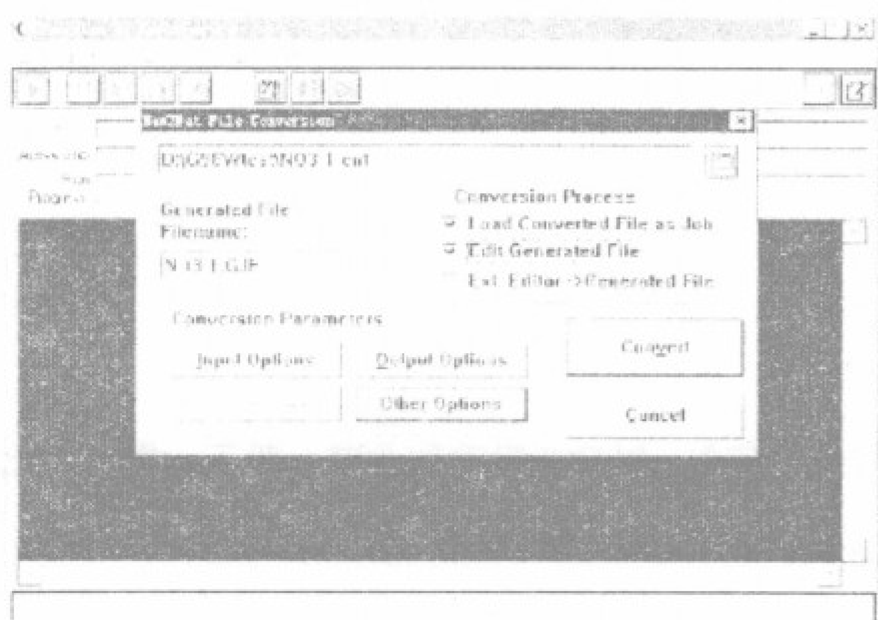

NewZMat Files Conversion 对话框

点击**"Other Options"**钮，跳出另一对话框**"NewZMat Other Options"**。其画面及默认选项状态如下图所示。




Other Options 对话框的默认选项状态

若用户要求将所导入PDB 文件中的原子坐标严格、精确地转换为对应的Z-矩阵，则不必改变此默认选项状态，直接点击“**Ok**”（在正常操作下，点击“**Other Options**”步骤应省略），返回“**NewZMatFiles Conversion**”对话框。在“**NewZMatFiles Conversion**”对话框上，点选“**Edit Generated File**”选项。如需要，在“**Generated File Name**”栏可更改目标作业文件名（在本例中我们未予更改），然后点击“**Convert**”钮，Gauss 新作业文件NO3-T.gjf即在默认（或当前的）工作子目录内自动生成并显示于新跳出的对话框“**Existing File Job Edit**”内（注：如无此选项，则只将原先的文件转换为以Z-矩阵形式表示的输入文件，而不对其进行编辑），如下两图所示。




在“NewZMat Files Conversion”对话框上点选Edit Generated File选项




转换后生成的新作业文件NO3-T.gjf 被自动载入作业编辑对话框

生成文件的内容如下：

```
# HF/6-31G* Test

No title specified

0 1

O

N, 1, R2

O, 2, R3, 1, A3

O, 2, R3, 1, A3, 3, 180.0,

Variables:

R2=1.239

R3=1.23874533

A3=119.98009846
```

一般来说输入文件尚欠完善，用户在启动作业前一般还须根据自己具体的计算要求进行适当编辑、修改。小分子作业可直接利用当前的编辑器在线进行（如上面所介绍的方式）。对较大的分子，因在线编辑器视窗的工作区域太小，应将其关闭。另用EditPlus或Notepad 打开文件再行编辑。对有关输入文件编辑的以下几点重要说明读者应认真阅读：

① 文件首部尚缺少的“**Link 0** 命令段”需由用户自行添加。虽然省却了该段的文件仍能被Gaussian正常读入，但这时程序只能借助“检查点临时文件”运行（检查点临时文件运算结束后会自动消失），故一般应添加上（理由：检查点文件的妙用是使用**Gaussian**系列软件的一个重要技巧，但往往为许多初学者甚至一些老用户所忽视。在“**% Section**”栏（即**Link 0** 命令段）键入由用户命名的检查点文件能在程序运行时随时记录作业的当前信息，包括原子坐标等。在作业结束时，程序用计算结果信息对检查点文件进行最后一次更新。建立检查点文件有两个重要功能：a. 运行大分子几何优化等大作业时如意外

原因（如停电、死机等）导致作业不正常中断，其后可从最接近中断点前最后一次记录处重新启动作业，不致前功尽弃。b. 对正常结束的作业，主要的计算结果（如优化后的分子几何参数、电子光谱、**IR** 和**Raman** 光谱的频率和强度等）都可随时从保存的检查点文件中精确提取，并利用主窗口**"Utilities"**中选项的功能转换为其他软件可读的格式，以便进行图形显示和分析（对于有GVIEW的用户，可不考虑使用**"Utilities"**的功能，作为和高斯配套使用的软件-GVIEW，可以直接将检查点文件转换为图，但检查点文件的存在是必须的）。c. 对同一分子进行新的项目或更高精度的计算（**CI** 或**MP**）时，分子的几何参数可以直接从检查点文件中精确读入。如果在输入文件中将**"% Section"**段空白，则程序启动后将自动建立一个临时的检查点文件，但一旦作业正常结束就马上自动将其清除，这时检查点的功能b、c将失效。因此，编者建议用户从一开始就养成建立和充分利用检查点文件的习惯，但鉴于大分子作业的有名检查点文件可能很大，为节省硬盘空间，用户应经常整理**\Scratch**，将有用的检查点文件用**CD-RW** 或外接硬盘备份备份，把无用的删除。

② 用本法将PDB 格式文件转换成的GJF 文件，"作业控制段"中均取默认的方法、基组命令"**# HF/6-31G***"（在Gaussian 的控制语句中，**HF/** 等价于**RHF/** ）。用户需根据分的电子态（开壳抑或闭壳体系）、选定的理论模型和基组自行修改。例如：

**#UHF/3-21G**** 开壳分子，在3-21G**基组水平上进行UHF 法的从头算；

**# RB3LYP/6-311+G*** 闭壳分子，采用B3LYP 泛函方案、在6-311+G*基组水平上进行DFT 计算；**# UMP4/D95*** 开壳分子，采用D95*基组、在UHF 计算的基础上进行MP4 相关能校正。同时，按照当前作业计算目的、内容的具体要求，例如构型优化（Opt）、振动光谱计算和频率分析（Freq）、极化率计算（Polar）等，尚需自行加上相应的关键词及所需的选项。

③"题目段"总是显示字符串"**No title specified**"，用以提醒用户键入作业题目。

④"电荷与自旋行"一律预设为"0 1"。若计算的是正、负离子，或开壳层分子，必须作相应的更改，否则作业不能正常运行，或给出错误的计算结果。

⑤.pdb 和*.ent 文件，或**Utilities-NewZMat** 能识别的带有对象分子坐标参量的其他文件（如*.chk和G98 作业输出文件*.out 等），通过转换直接生成的GJF 文件，其"分子说明段"均采用Z-矩阵描述分子特性。因在默认选项状态下**Utilities-NewZMat** 有自动对被转换的原子坐标进行对称性分析的功能，凡是在默认对称性判断选项的**"tight cutoff"**精度范围内相等的键长、键角和二面角，在输出的Z-矩阵中均分别用同一文字符号**R?**、**A?**、**D?**等（? 为阿拉伯数字）代表。当有上述文字符号出现时，Z-矩阵输入行结束后增加一个以 **"Variables"**作为首行的坐标赋值段（前面不得加空白行）来规定各文字符号所代表的内坐标分量的初值）。

⑥ Gaussian 输入文件中的分子描述段采用"自由格式"读入。即Z-矩阵或原子的笛卡尔坐标的每个输入行中，两个输入的字符串或数据间可用英文的comma 号","（注意不能用中文的全角格式逗号），也可用空格（一个或多个均可）分隔开。并用是否带小数点（dot）来区分输入数据属整型或实型。**Utilities-NewZMat** 命令生成的Z-矩阵一律采用comma 号分隔的格式。$NO_3^-$在气相中应为*D*3h 对称性，其3 个N–O 键长应相等。在生成的新作业文件$NO_3^-$T.gjf中出现了两种不等的键长，原因是在HyperChem 中用PM3法进行的构型预优化较为粗略。倘若当前作业的目的是在HF、DFT或更高精度等级上进行几何优化计算，则适当改变**"NewZMat Other Options"**对话框中的对称性选项设置即可从同一个PDB 文件获得严格符合分子对称性的Z-矩阵。办法是：a. 点击下拉菜单**"Utilities→NewZmat"**命令，导入NO3-T.ent文件，并依次进入**NewZMat Files Conversion**和**NewZMat Other Options** 对话框。b. 在**NewZMat Other Options** 对话框的**Symmetry**栏点选**"Use loose cutoffs for determining symmetry"**和**"Average coordinates using approx. symmetry operations"**。③完成文件转换后生成的高斯输入文件。

# HF/6-31G* Test

No title specified

0 1

N

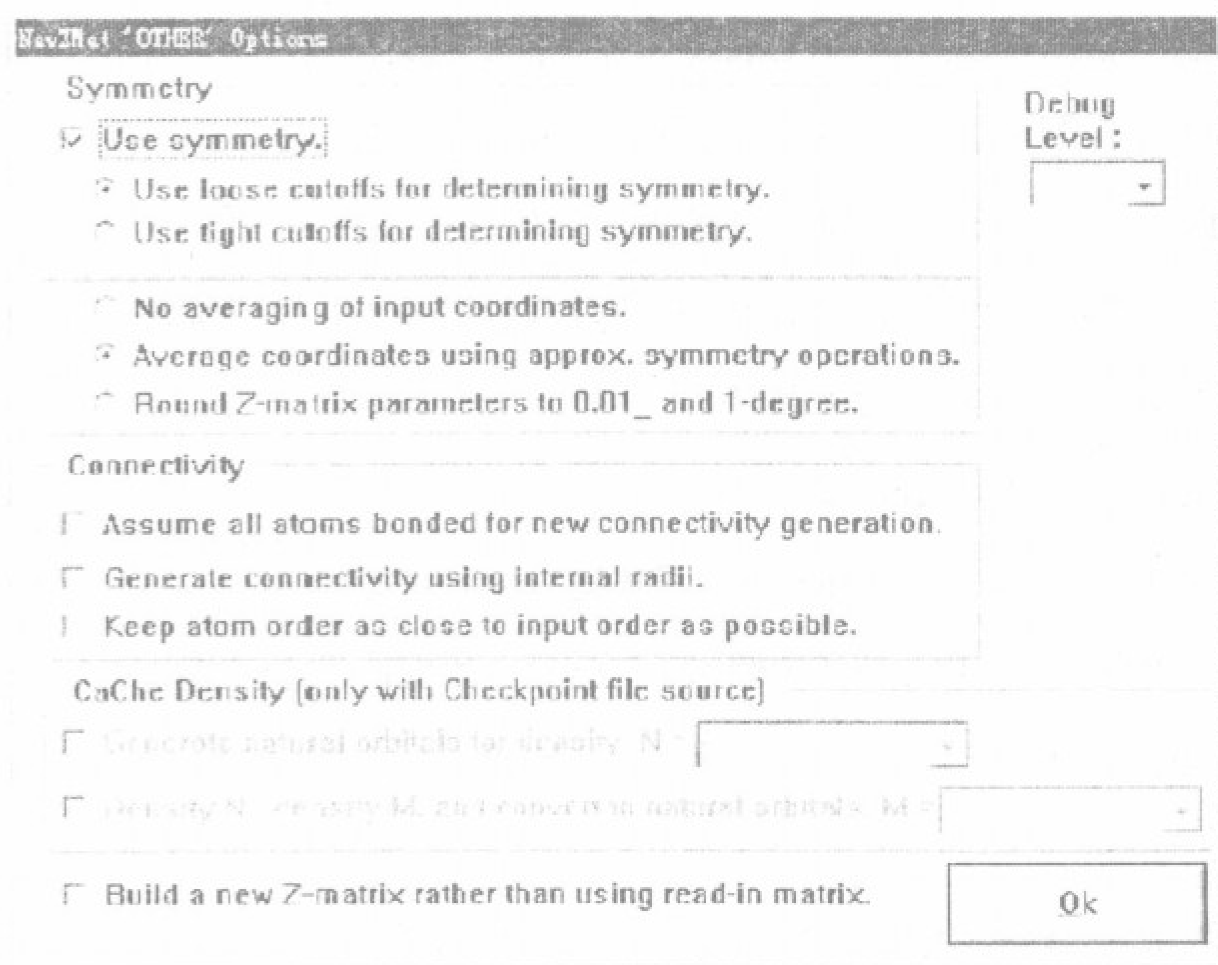
O, 1, R2

O, 1, R2, 2,120.

O, 1, R2,2, 120.,3,180.,0

Variables:

R2=1.23874194




更改NewZMat Other Options 对话框中的对称性控制设置

以上就是 对$NO_3^-$的Z-矩阵施加分子对称性约束后生成的GJF 文件所表示的是经上述步骤对$NO_3^-$的Z-矩阵施加分子对称性约束后生成的GJF 文件。图中的Z-矩阵中，分子所含的键角和二面角均按照其对称性属性分别被固定为120 和180，3 个N–O 键的键长均相等，初值为R2=1.23874194。Z-矩阵中用文字代号表示的坐标参量称为“变量”(Variables)。

对于对称性高于*C*2 或*C*i 群的多原子分子，采用施加分子对称性约束的Z-矩阵起码有两大优点：

a. 因为在用关键词“Opt”控制的分子几何优化计算中，默认处理是仅对坐标分量中

的文字变量进行最优化，所有用数字表示的坐标分量值则始终保持不变。施加对称性约束后，变量总数将减少半数以上，故优化计算量可大幅度缩减。例如，采用转换后的Z-矩阵作为分子初始几何猜测，在相同的理论和基组精度下，计算效率可提高约3倍。显然，分子越大、对称性越高，效益越显著。

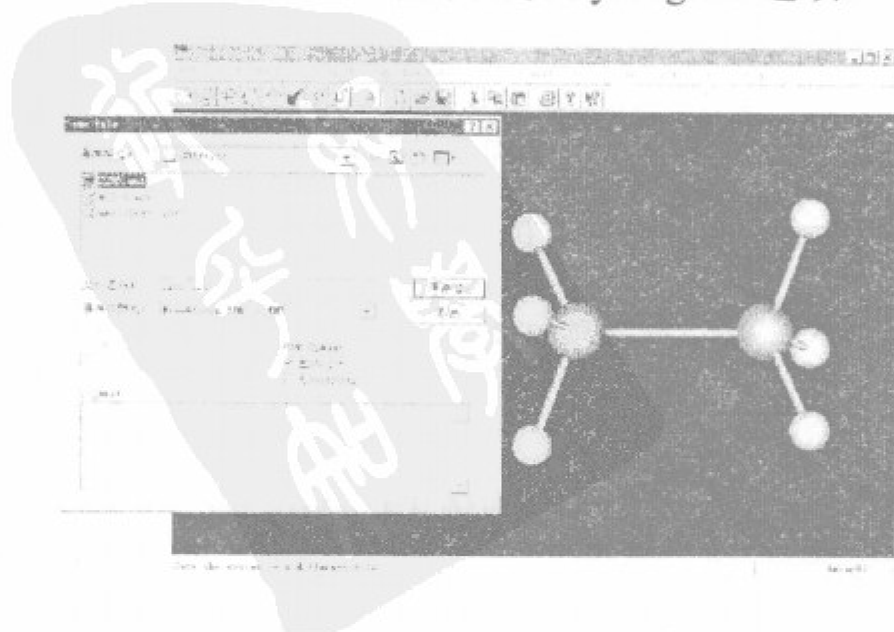
b. 可保证几何优化计算的结果构型以及MO 波函数与对象分子的点群对称性严格相符。不论优化的精度大小如何，**Gauss** 程序均能正确无误地自动判断出分子所属点群。在输出文件中正确给出分子的基态光谱项（**Gauss** 称之为“electronic state”），并标出全部**MO** 的对称属性（分子点群的不可约表示归属）。

Z-矩阵的上述特性还可用于对大分子进行局部几何优化，限于篇幅，不作详细介绍。读者根据本节上述内容，不难做到“举一反三”。

从**HyperChem** 中输出***.ent** 文件须知：

*.ent 文件是PDB 文件中用于蛋白质分子描述的专用格式。因蛋白质分子通常含数千个原子，而且蛋白质的结构分析通常侧重于链结构，故*.ent 文件可采用两种方式保存：a. 只保存链和基团骨架上的“重原子”坐标，忽略分子中所有的氢原子；b. 保存分子中所有原子的坐标。

第一种格式无法被G98W 的Newmat.exe 执行程序所识别。又鉴于在HyperChem 中，*.ent 文件保存的默认格式又偏偏是第一种。因此，当对象分子含有氢原子时务必十分小心谨慎。当构建和几何预优化已完成的分子若内含氢原子，在保存为*.ent 文件前，必须在Save File 对话框的PDB 栏中点取“hydrogens”选项。



在HyperChem 中保存*.ent 文件前，应在Save File 对话框的PDB 栏中点取“hydrogens”选项。

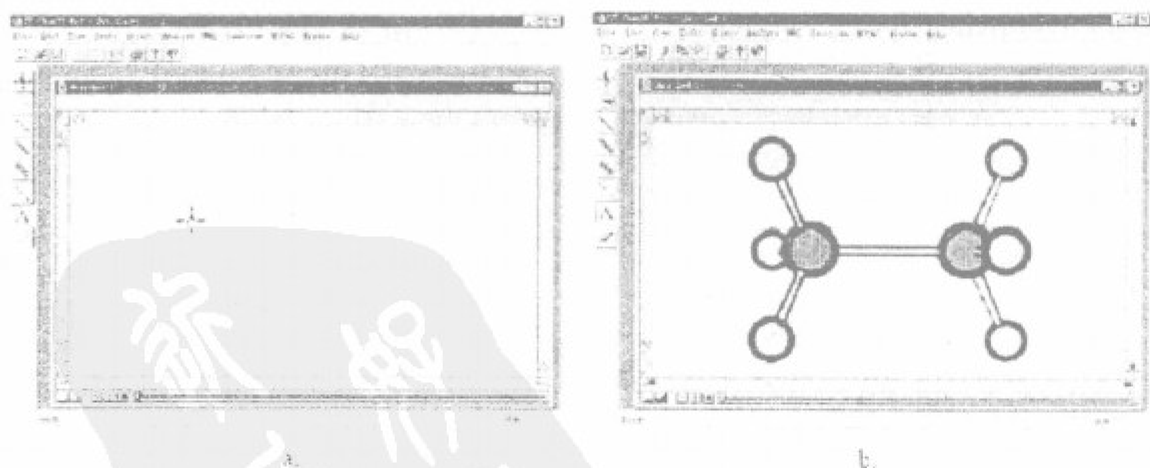
### 8.1.2.2 Chem3D（包括 Chemdraw）使用简介

专业版Chem3D（version 5.0 pro）在其图形界面上提供了方便、强大的分子3D 构建、直接运行分子力学程序MM2 和半经验量子化学软件包MOPAC 97，以及创建Gaussian输入文件的功能。使从分子构型、几何预优化，到直接建立包括了多种常用进行项目的Gaussian输入文件可一气呵成。全过程的操作分三大步，下面以乙烷分子为例予以介绍。

【例】 用Chem3D 5.0 pro 构建交错式乙烷（stagger-$C_2H_6$）分子，并在软件界面上直接创建在HF/6-31G**水平上进行几何优化计算的G98W 输入文件。

（1）构建交错式乙烷（stagger-$C_2H_6$）分子

简单的有机分子可采用Chem3D 工具条上的“Text Building Tool”快速构建。点击工具条上的 -A- 钮，用指示变成 A 状的鼠标点击当前工作窗口的空白区内任意位置，将出现一个 ▭ 形文本输入框。在框内键入符合Chem3D 语法的分子式“$C_2H_6$”，如图所示。



a.　　　　　　　　b.

图 5-14 用 Text Building [illegible] (a) [illegible] A [illegible] C2H6 (b) [illegible]

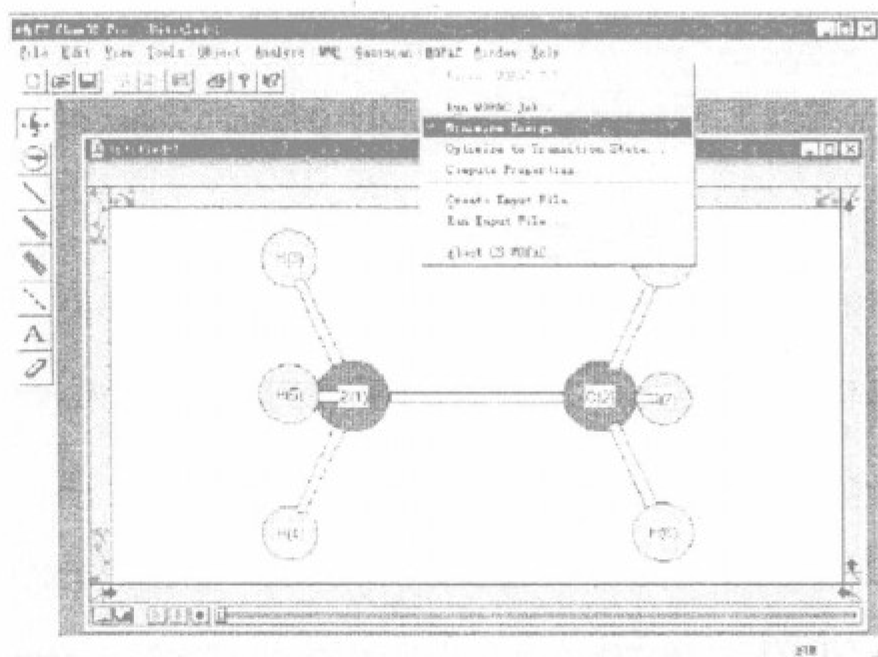
[illegible] “Enter” [illegible] 3D [illegible] 图 5-14b [illegible]

如果所要研究的分子在Chem3D中没有，就需要自己构建分子结构。这时需要注意

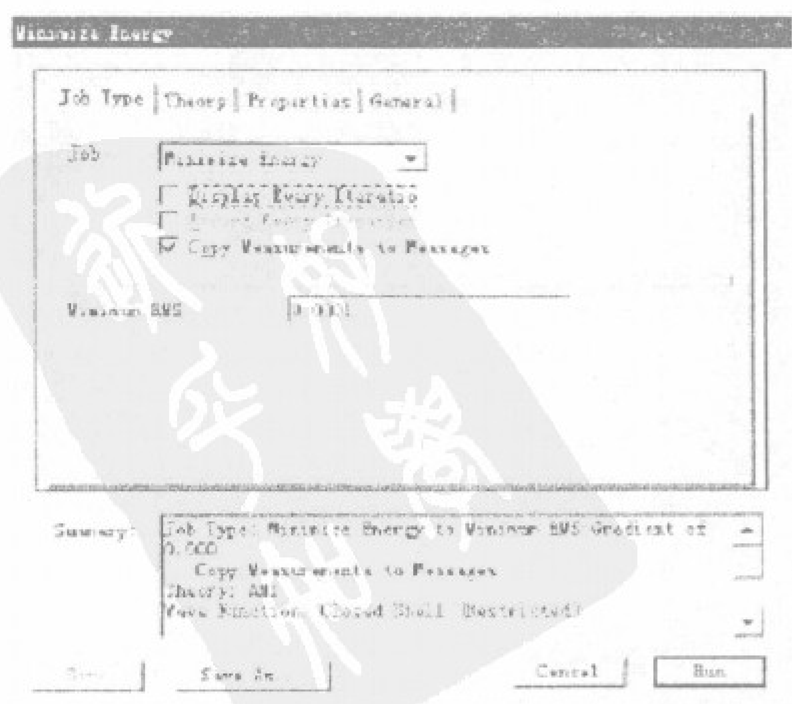
的是在用3D所给的集团组合成所研究的分子时，一定要注意这一点：各个集团相连接位置的键长、键角和二面角一定要合理。不要连上就不管了，应该查找数据给出连接原子间合理的键长、键角和二面角。要知道这个结构对应这个薛定谔方程，它不合理，方程的求解肯定不顺利，反应在计算上就是计算很慢或报错。

（2）在线启动**MOPAC** 软件进行分子几何预优化

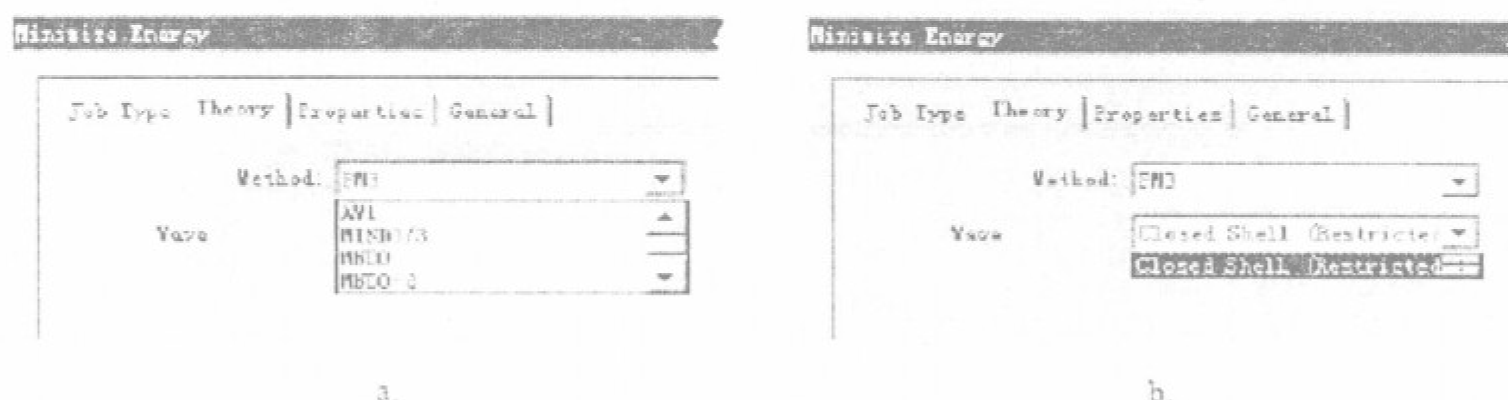
打开命令栏上的“**MOPAC**”下拉菜单，见图



点击该下拉菜单中的“**Minimize Energy…**”命令，跳出同名的“**Minimize Energy**”对话框，如图所示。在对话框上点菜单“**Job Type**”，在“**Job**”栏上选“**Minimize Energy**”；点取“**Copy Measuremments to Message**”；将“**Minimum RMS**”之取值修改为**0.0001**（默认值为0.1）。



再点菜单“**Theory**”，在“**Method**”栏选“**PM3**”；在“**Wavefunction**”栏选“**Closed Shell**”

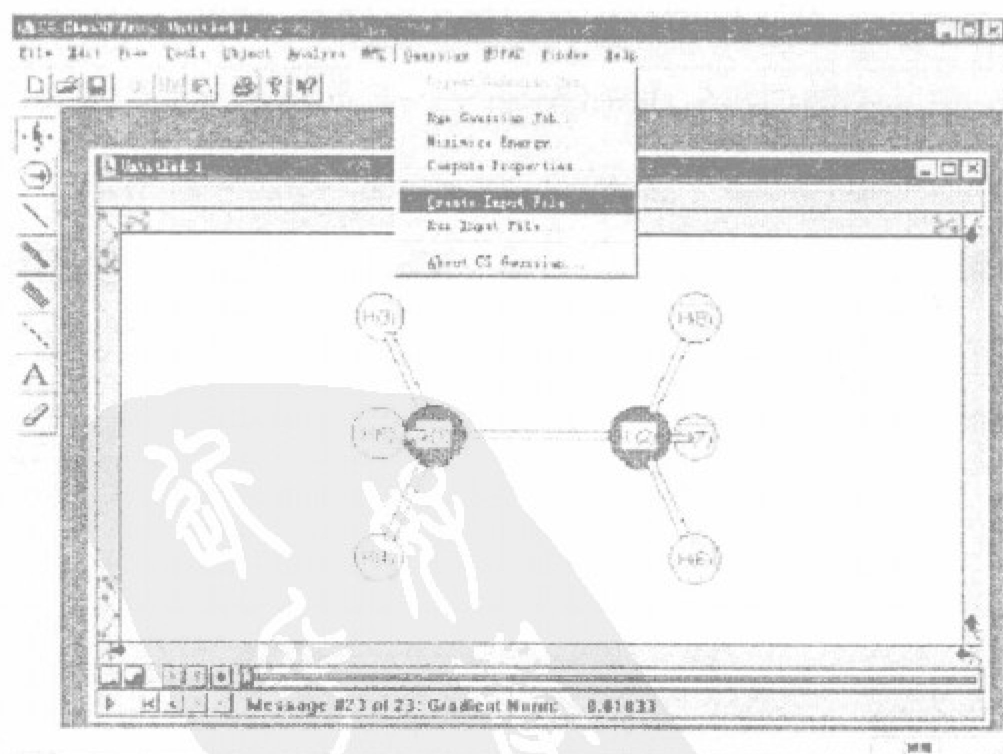



a. b.

上述各选项和取值的结果核实无误后，点击对话框右下角的“**Run**”钮，PM3 程序当即启动，开始进行几何优化计算。因$C_2H_6$ 分子很小，预优化作业可在十数秒内完成。在优化计算过程中，画面上的3D分子图形一般会同步显示其结构变化。对于$C_2H_6$ 分子，因其标准构型与PM3 最优构型已十分接近，故结构的微小变化在屏幕上不易观察出。预优化结束后即可进行。

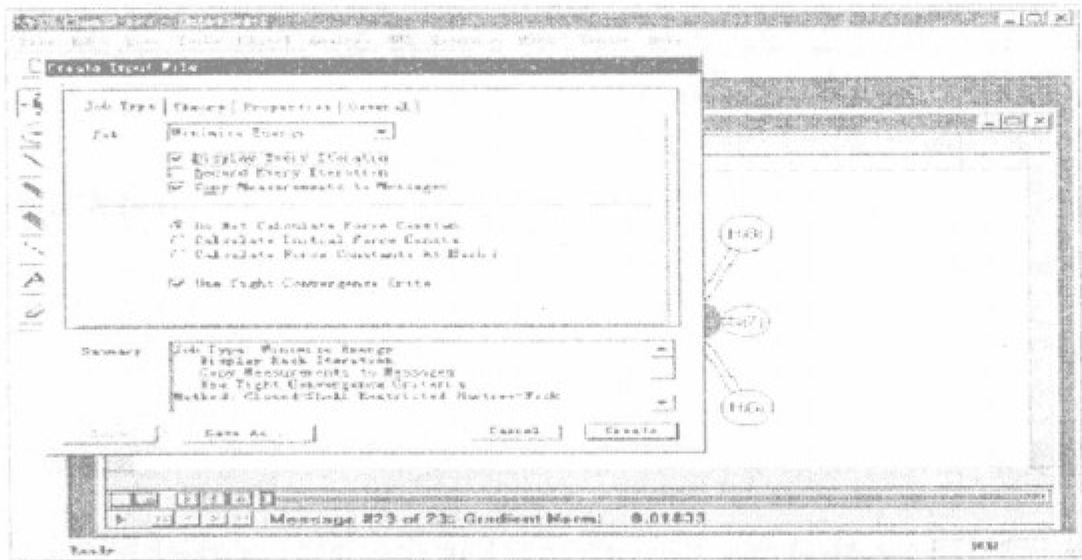
（3）创建**Gaussian** 输入文件

打开命令栏上的“**Gaussian**”下拉菜单，点击“**Create Input File**”命令。

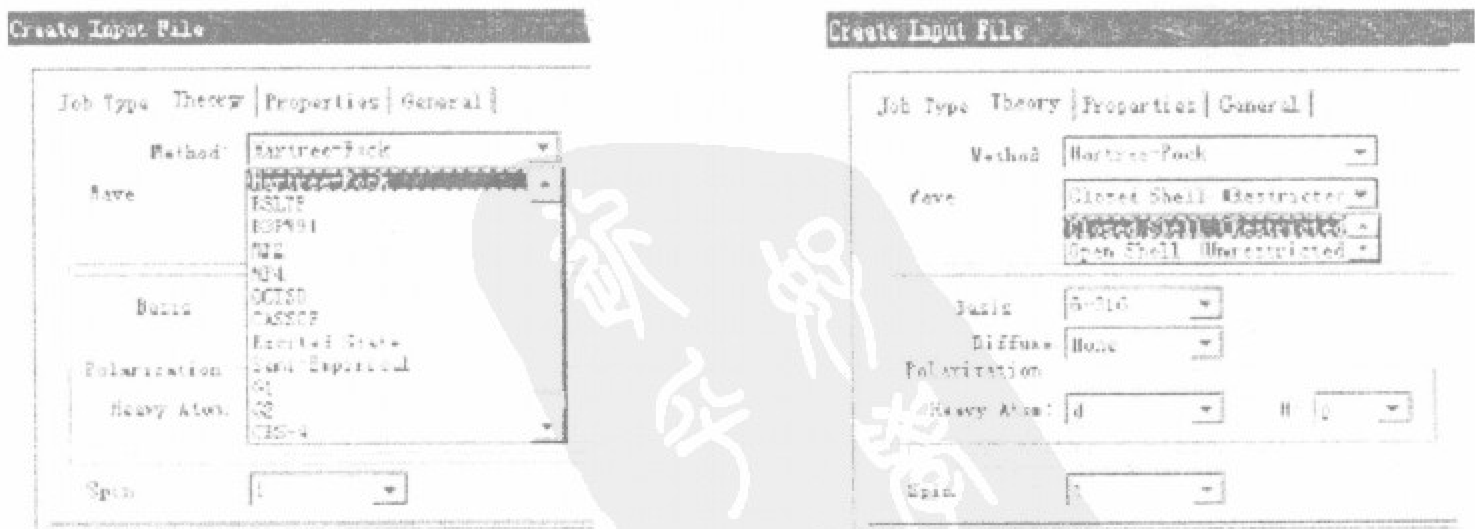


在跳出的“**Create Input Fil**”对话框上点菜单“**Job Type**”，在“**Job**”栏上选“**Minimize**

**Energy**”；点取“**Copy Measuremments to Message**”、“**Do Not Calculate Forece Constant**”和“**Use Tight Convergence Criteria**”。



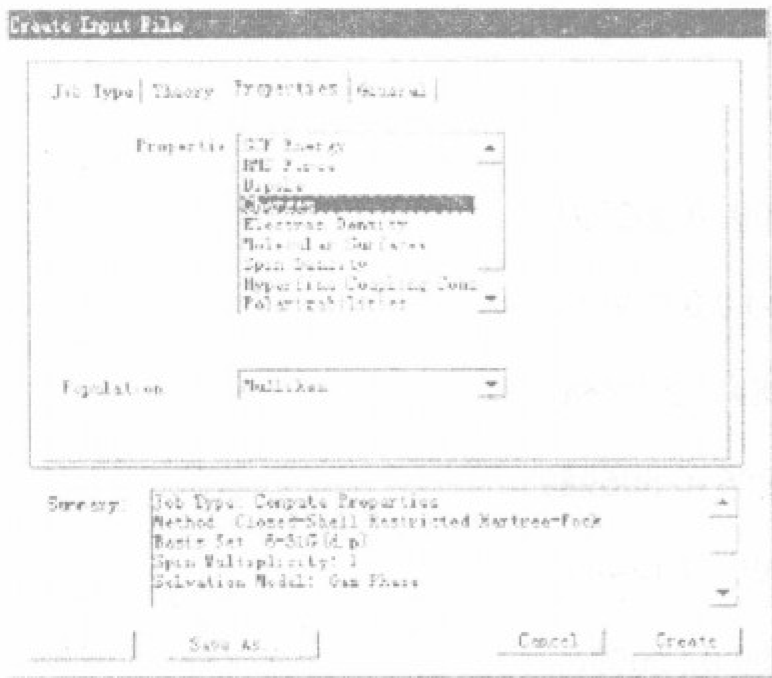
点菜单“**Theory**”，在“**Method**”栏点取“**Hartree-Fock**（即单组态自洽场从头算）”；在“**Wavefunction**”栏选“**Closed Shell**”。本菜单下的“**Basis**”栏仅为Gaussian 作业提供了极小基STO-3G 以及三种最常用的价层劈裂基组3-21G、6-31G 和6-311G。但所有基组均可通过“**Polarization**”栏添加极化函数。当采用价层劈裂基组时，还可通过显亮的“**Diffuse**”栏添加（+或++）。极化函数和扩散函数栏目的默认值均为“**None**”。本例要求采用6-31G**基组（在Gaussian 中其关键词与6-31G(d,p)等同）。




a. 确定理论方法 (a)

b. 并选定基组 (b)

菜单“**Properties**”下的画面提供了10 种分子性质计算项目共用户选择。本算例旨在确定C2H6分子的最优几何构型，也可视需要增加一些性质的计算。为简单起见，此处我们只增加Mulliken 布居分析一项附加计算。此时，应在“**Properties**”栏点选“**Charges**”；在“**Population**”栏点取“**Mulliken**”**SCF Energy** 和**Diple** 是默认计算项目，故无须另行选择。



上述各选项和取值的结果核实无误后，点击对话框左下角的“**Save As**”钮，画面更换为“**CreateInput File In:**”。在“文件名”栏键入输入文件名“**C2H6-631ss.GJF**”，点击“保存(S)”钮，输入文件的创建即大功告成。



保存的输入文件C2H6-631ss.GJF 的内容和格式见下。与用**Utilities→NewMat**命令将PDB 格式文件转换而成的输入文件相比，其格式更为完整。它包含了“**Link 0**”命令段，自动将检查点文件命名为“**Untitled-2.chk**”并将作业的题目默认设定为“**Untitled-2**”。同

时，分子的自旋多重度已按照图5-20b 中“**Theory**”菜单下Spin 栏的取值而正确设定（但该菜单中未设“分子电荷”，故对阴、阳离子体系，尚需修改电荷值。

输入文件C2H6-631ss.GJF 的内容和格式：

```
%Chk=Untitled-2.chk

# RHF/6-31G(d,p) Opt(Tight) Pop=(Minimal) Test

Untitled-2

0 1

C 0 -0.752000 0.000000 -0.002991

C 0 0.751984 0.000000 0.002000

H 0 -1.153000 0.881989 -0.520996

H 0 -1.156998 -0.885986 -0.506989

H 0 -1.160004 0.009995 1.016998

H 0 1.152985 -0.881989 0.520996

H 0 1.159988 -0.010986 -1.016998

H 0 1.156982 0.885986 0.505997
```

在Chem3D 直接创建的输入文件（$C_2H_6$-631ss.GJF）上原子位置用笛卡坐标描述用Chem3D 直接创建的输入文件的最大优点是：若对象是中性分子则文件被G98W 读入后不经修改也可直接运行，这为不打算致力精通G98W 软件而又急于运用程序进行不太复杂的计算的用户提供了很大的方便。因为不必查阅手册、掌握基本命令和关键词通常也能达到“瞎猫逮死耗子”的目的。然而，根据计算作业的特殊需要，Gaussian 的许多关键词均设置多种选项（**Option**），Chem3D不能提供这些丰富的功能，因此，创建的文件只能适用于常规的计算项目。另外，Chem3D 直接创建的输入文件采用的是笛卡坐标，无法施加分子对称性限制条件，故不适用于时对于对称性较高分子的几何优化计算。

对于已具备计算量子化学基础知识的用户，推荐采用经Chem3D 构建和预优化的分

子先保存为*.PDB 文件，然后再用G98W 的**Utilities→NewMat** 命令创建输入文件。用该命令将上面的以迪卡坐标形式表示的输入文件转换为以Z-矩阵形式表示输入文件，内容和格式如下（主要看看内坐标格式如何利于施加对称性限制）：

```
# HF/6-31G** Test

C2H6.PDB

0 1
C
C, 1, R2
H, 1, R3, 2, A3
H, 1, R3, 2, A3, 3, D4, 0
H, 1, R3, 2, A3, 3,-D4, 0
H, 2, R3, 1, A3, 3, 180, 0
H, 2, R3, 1, A3, 3, D7, 0
H, 2, R3, 1, A3, 3, -D7, 0
Variables:
R2=1.52220016
R3=1.11321125
A3=110.02771421
D4=-120.
D7=60.
```

$C_2H_6$具有$D3$d 的对称性， 在此对称性下，二面角D4 和D7 固定不变，故几何优化计算时应该只有R2、R3 和A3 三个变量，作相应修改后的几何优化作业输入文件如下：

```
% Chk=C2H6-631ss_Opt
# HF/6-31G** Opt Pop(bonding) Test
```

```
C2H6 Geometry Optimization at HF/6-31G** Level

0 1

0C1

C2 C1 RCC

H3 C1 RCH C2 ACCH

H4 C1 RCH C2 ACCH H3 -120.0

H5 C1 RCH C2 ACCH H3 120.0

H6 C2 RCH C1 ACCH H3 180.0

H7 C2 RCH C1 ACCH H3 60.0

H8 C2 RCH C1 ACCH H3 -60.0

Variables:

RCC=1.52

RCH=1.11

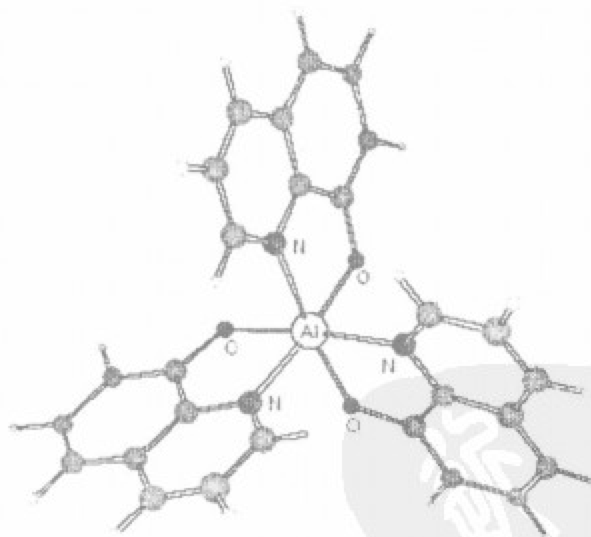
ACCH=110.
```

以上输入文件中的Z-矩阵采用了G98 允许的另一种变通形式：第一列的元素符号后面可加上流水序号而变为原子标识符，同时各行定义内坐标的参考原子也（必须）同时用原子标识符代替。这种形式的Z一矩阵的优点是眉目清楚，使输入文件的阅读、审核和修改更加方便。

在构建复杂的大分子时，**ChemDraw** 与**Chem3D** 的联用。在分子几何优化计算中，确定正确、合理的初始分子构型是关键。因为，量子化学计算作业只能在用户给定的构象下求出分子能量最低时的键长、键角与二面角，并不能直接对构象进行优化。原则上，完善、可信的几何优化计算必须考虑分子所有可能的全部异构象。若研究的时已知化合物，手续相对简单一些，因为只要考虑它们的稳定异构体构象即可。若已知化合物已作过的单晶结构测定，则还可直接用四源衍射给出的原子坐标作为输入数据。虽然在晶体

环境中的构型与孤立分子状态下有差别，但绝大多数情况下，两者的差异不大。对未知化合物，若分子规模较大，结构又比较复杂，寻找其最低能量理论构型是颇为困难的任务。平面共轭大分子或其取代衍生物可方便地用ChemDraw 软件作2D 构建。因为几乎所有的计算机化学软件均能读入ChemDraw 的*.cdx 或*.cdm 格式文件。非平面型的复杂有机物，特别是许多有机金属化合物分子，单靠2D 构建不能解决问题，但许多场合下可先建立相应的2D 结构，然后转入3D软件进行修改，获得构象正确的初始分子构型。Chem3D 的设定（更改）键长、键角与二面角，基团绕键轴旋转，分子坐标反演等功能为此提供了强有力的手段。

下面以三8-羟基喹啉铝（Alq3，通称8-羟基喹啉铝）的分子构建为例。Alq3 是上世纪90年代发现的一种性能优良的有机电致发光材料，其分子有实验测定的8-羟基喹啉铝(*C*3)分子的立体结构两种空间异构体。其中，有应用价值的是具*C*3 对称性的异构体。其3D 结构如右图所示。中心原子Al 上有Al–O 共价键和N→Al 配价键各3 个，配位结构呈变形的正八面体。显然它是采用外轨sp3d2杂化，亦即提供两个空3d 轨道以容纳配价电子。因此，几何优化作业如采用从头算或密度泛函理论法，必须采用3-21G*、




6-31G*或品质更高的基组。Alq3 分子含52 个原子，不加对称性限制的几何全优化当采用DFT/B3LYP/3-21G*时，在PIII/600计算机上执行作业需5 天以上，加对称性限制后，仅需要1天多即可完成。例5-3 介绍如何用ChemDraw 与Chem3D 相结合为其创建加对称性限制的输入文件。

【例5-3】 构建Alq3（三8-羟基喹啉铝）分子并在对称性约束下建立SCF-HF 或DFT 法几何全优化作业的G98W 输入文件。创建的基本过程为：

在ChemDraw 上进行分子2D 构建

→转入Chem3D 对分子的初始构型修改后保存为PDB 格式文件

→用G98W 的Utilities→NewZMat 命令将PDB 文件转化成*.GJF 文件

→人工修改文件，施加对称性限制

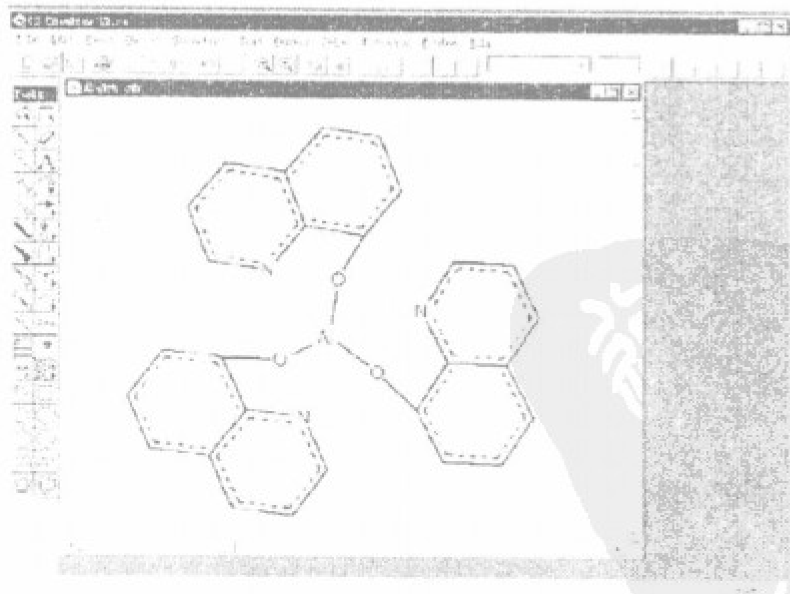
→在G98W 上进行半经验法的几何预优化

→根据预优化结果修改输入文件中变量的初赋值

本例中使用的软件为ChemDraw 5.0 Ultra 和Chem3D 5.0 Pro。

① 在**ChemDraw** 上完成**Alq3** 分子**2D** 构建

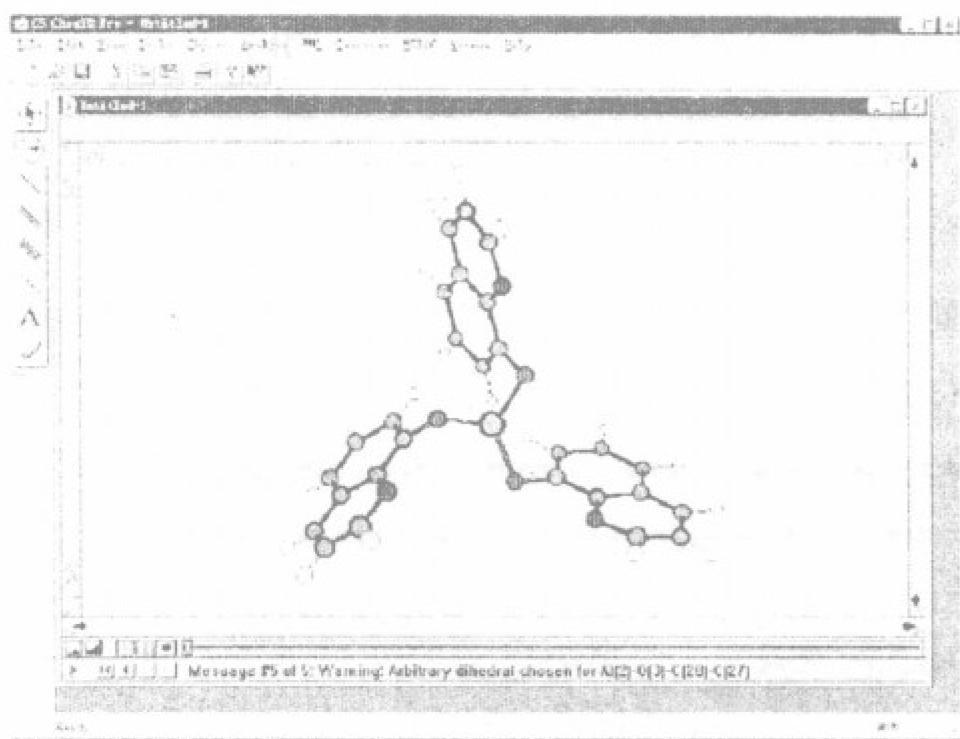
打开ChemDraw，用系统工具在工作区上绘制Alq3 的分子的平面图。注意必须较为准确地体现分子的3D对称性，同时要用软件规定的符号正确表示出各喹啉环上的共轭大π 键（见下图），以便Chem3D 能正确识别。然后点"**Copy**"钮将分子图形全选，拷贝入Windows 剪贴板。在ChemDraw 5.0 上绘制的Alq3 分子2D 图形，关键之处是喹啉环上的共轭大π 键必须如图那样正确表示，否则后继的3D 构建软件不能正确识别。



② 分子图形贴入**Chem3D**

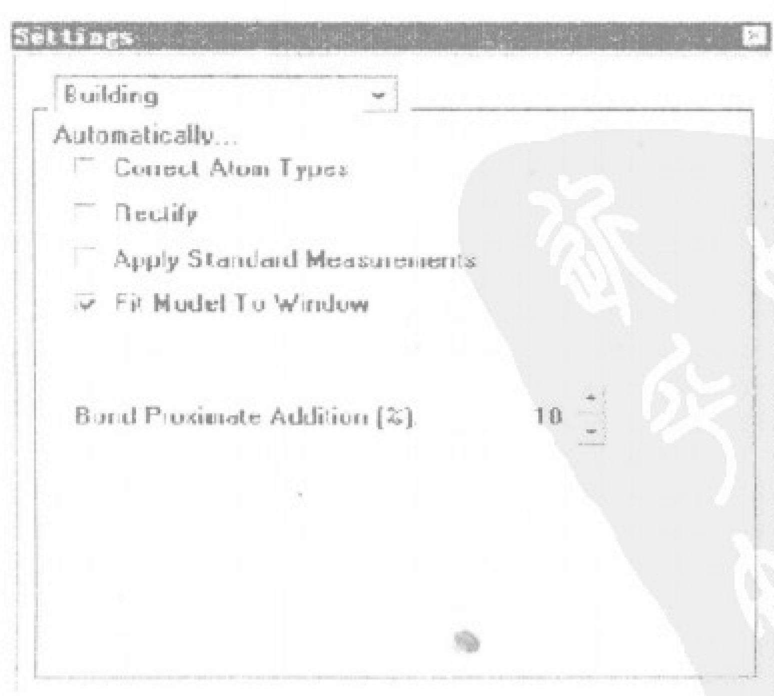
打开Chem3D，点"**Paste**"钮将剪贴版上的分子图形直接贴入当前工作窗口（默认名

一般为**Utitled 1**）。下图为贴入分子经过视角调整后的画面。

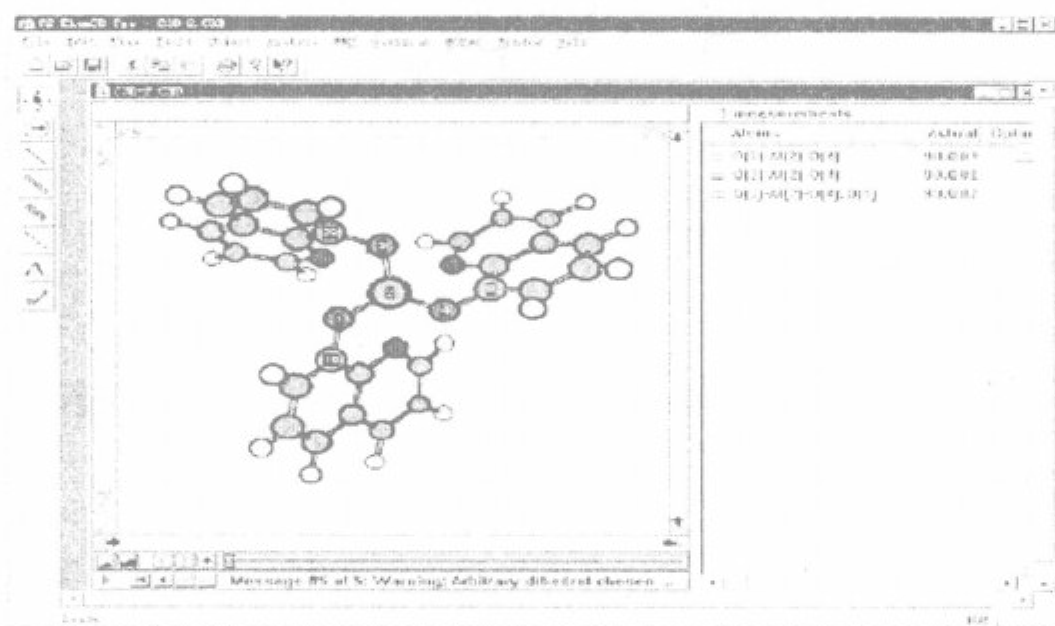


用“Paste”命令将ChemDraw 绘制的Alq3 分子的2D 图形通过剪贴板直接贴入Chem3D 的当前空白文件工作区。

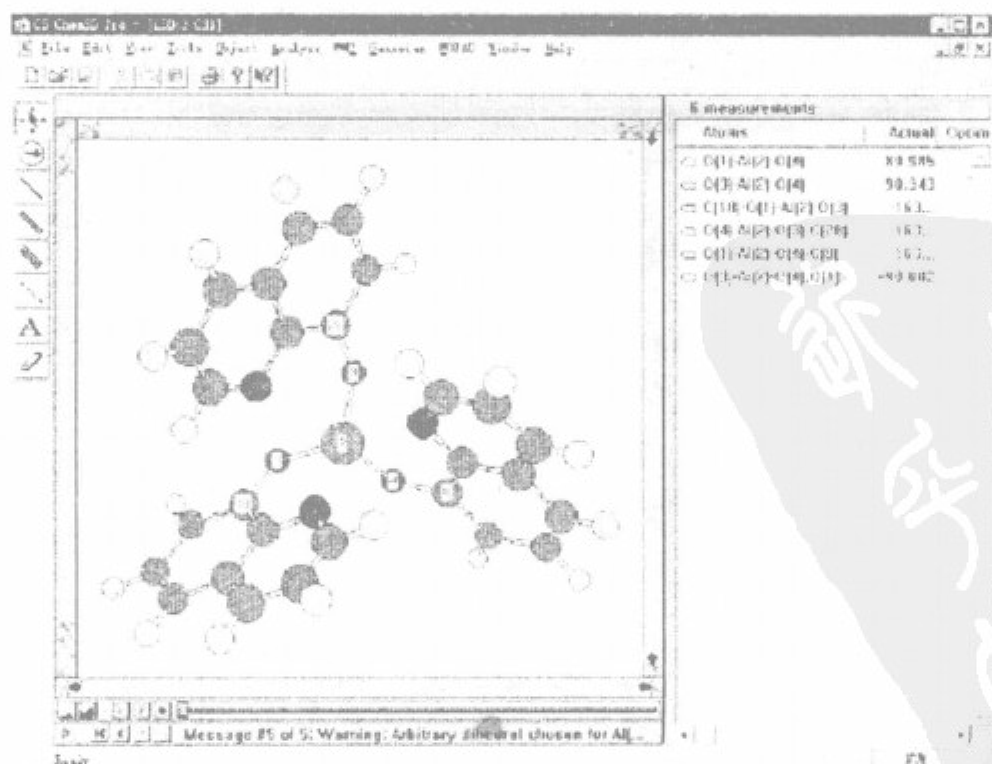
③ 对贴入的分子图形进行人工修整着手修改前，需先对当前文件使用的建造功能进行初始化设置。点选下拉菜单**“View”**的**“Settings→Building”**，在Building 对话框内有4 个选择方框，Chem3D 在默认状态下这4 个自动功能均被选定。为了对分子结构进行自由而无约束的修改。除了**“Fit Model To Window”**一项之外，应将其他3 个方框内的“√”号全部剔除，见下图。



在“Settings→Building”对话框上进行构建条件的初始化设置点选与中心Al 原子邻接的O 原子以及与后者邻接的C 原子，用下拉菜单命令**“Object→ShowSerial Numbers”**显示这9 个原子的序列号。用下拉菜单命令**“Object →Set Bond Angle”**将3 个O-Al-O 键角均设定为90°。设定在自动跳出的“Measurements”窗口内进行。然后，用分子中基团绕σ单键局部旋转的控制工具仔细操作使3 个喹啉环的取向排布状态与给出的实验分子构型基本相符，画面见下图。



用下拉菜单“Object→Set Bond Angle”命令将三个O−Al−O 键角设定为90°，用命令**“Object →Set Dihedral Angle”**将3 个对称性等价的二面角O(1)-Al(2)-O(4)-C(28)、O(3)-Al(2)-O(4)-C(8)和C(18)-O(1)-Al(2)-O(3)设定为适当的等值（~164°）。画面见下图。



用下拉菜单“Object→Set Dihedral Angle”命令将三个与O 原子邻接的C(8)、C(18)和C(28)原子的定位二面角设定成等值构建完成后，利用旋转分子的工具从各角度目测分子的几何外观。确认无误后将当前构型的分子存为PDB 格式文件（Alq3.PDB）。

④ **PDB** 文件转换成***.GJF** 文件并进行修改，关闭Chem3D，启动G98W。按**Utilities→New Zmat** 命令将Alq3.PDB 转换成Alq3.GJF 文件，其起首部分如下图所示。因手工调整的分子初始构型与*C*3 对称性的误差超出“**Use loose cutoff for determing symmetry**”的判断范围，**New Zmat** 命令不能根据输入坐标识别分子固有的点群对称性，致该文件中共包含了150 个内坐标分量变量，显然不能用于对称性限制的几何优化。但这一文件还是有用的，因为在其Z-矩阵的输入流中显示了按合理的规则确定的各原子的参考原子。因此，只要对照分子图就较容易将对称性等价的那些变量合并。

```
# HF/6-31G* Test

 Alq3.PDB

  0  1
O
Al, 1, R2
O, 2, R3, 1, A3
O, 2, R4, 1, A4, 3, D4, 0
C, 4, R5, 2, A5, 1, D5, 0
C, 5, R6, 4, A6, 2, D6, 0
C, 6, R7, 5, A7, 4, D7, 0
C, 5, R8, 4, A8, 6, D8, 0
C, 8, R9, 5, A9, 4, D9, 0
C, 7, R10, 6, A10, 5, D10, 0
C, 7, R11, 6, A11, 10, D11, 0
C, 11, R12, 7, A12, 6, D12, 0
C, 12, R13, 11, A13, 7, D13, 0
N, 6, R14, 5, A14, 7, D14, 0
 .......................
```

下图所显示的为经过改造后，施加了对称性限制的输入文件Alq3_PM3-Opt.GJF（用于PM3 法几何预优化）。改造后，内坐标分量变量约减到50 个，即减少了三分之二。转换得到的原始Alq3.GJF 文件。

```
% Chk=Alq3_PM3-Opt
# PM3  Opt(Tight)  Pop(bonding)

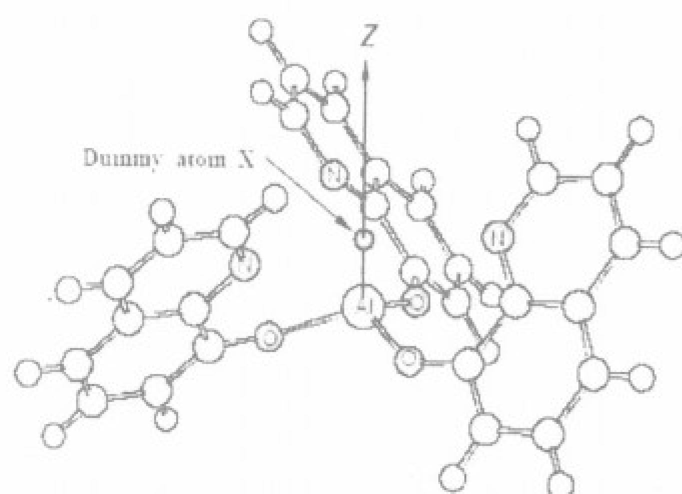
 Alq3 of C3 Symmetry  Geom Opt at PM3 Level

   0   1
 X
 A1   X    1.5
 O2   A1   R2   X    A2
 O3   A1   R2   X    A2   O2   120.   0
 O4   A1   R2   X    A2   O2  -120.   0
 C5   O4   R5   A1   A5   O2   D5    0
 C6   C5   R6   O4   A6   A1   D6    0
 C7   C6   R7   C5   A7   O4   D7    0
 C8   C5   R8   O4   A8   C6   D8    0
 C9   C8   R9   C5   A9   O4   D9    0
 C10  C7   R10  C6   A10  C5   D10   0
 C11  C7   R11  C6   A11  C10  D11   0
 C12  C11  R12  C7   A12  C6   D12   0
 C13  C12  R13  C11  A13  C7   D13   0
 N14  C6   R14  C5   A14  C7   D14   0
 C15  O2   R5   A1   A5   O3   D5    0
 C16  C15  R6   O2   A6   A1   D6    0
 C17  C16  R7   C15  A7   O2   D7    0
 C18  C15  R8   O2   A8   C16  D8    0
 C19  C18  R9   C15  A9   O2   D9    0
 C20  C17  R10  C16  A10  C15  D10   0
 C21  C17  R11  C16  A11  C20  D11   0
 C22  C21  R12  C17  A12  C16  D12   0
 C23  C22  R13  C21  A13  C17  D13   0
 N24  C16  R14  C15  A14  C17  D14   0
 C25  O3   R5   A1   A5   O4   D5    0
 C26  C25  R6   O3   A6   A1   D6    0
 C27  C26  R7   C25  A7   O3   D7    0
 C28  C25  R8   O3   A8   C26  D8    0
 C29  C28  R9   C25  A9   O3   D9    0
 C30  C27  R10  C26  A10  C25  D10   0
 C31  C27  R11  C26  A11  C30  D11   0
 C32  C31  R12  C27  A12  C26  D12   0
 C33  C32  R13  C31  A13  C27  D13   0
 N34  C26  R14  C25  A14  C27  D14   0
 H35  C12  R35  C11  A35  C13  D35   0
 H36  C8   R36  C5   A36  C9   D36   0
 H37  C9   R37  C8   A37  C5   D37   0
 H38  C10  R38  C7   A38  C6   D38   0
 H39  C11  R39  C7   A39  C12  D39   0
 H40  C13  R40  C12  A40  C11  D40   0
 H41  C22  R35  C21  A35  C23  D35   0
 H42  C18  R36  C15  A36  C19  D36   0
 H43  C19  R37  C18  A37  C15  D37   0
 H44  C20  R38  C17  A38  C16  D38   0
 H45  C21  R39  C17  A39  C22  D39   0
 H46  C23  R40  C22  A40  C21  D40   0
 H47  C32  R35  C31  A35  C33  D35   0
 H48  C28  R36  C25  A36  C29  D36   0
 H49  C29  R37  C28  A37  C25  D37   0
 H50  C30  R38  C27  A38  C26  D38   0
 H51  C31  R39  C27  A39  C32  D39   0
 H52  C33  R40  C32  A40  C31  D40   0
```

```
   Variables:
R2=1.91
R5=1.34
R6=1.46
R7-1.43
R8=1.41
R9=1.42
R10=1.43
R11=1.44
R12=1.38
R13=1.44
R14=1.38
R35=1.09
R36=1.09
R37=1.09
R38=1.09
R39=1.09
R40=1.1
A2=105.
A5=142.
A6=122.
A7=120.
A8=119.
A9=120.
A10=119.
A11=118.
A12=120.
A13=119.
A14=118.
A35=122.
A36=121.
A37=118.
A38=119.
A39=120.
A40=120.
D5=-175.
D6=22.
D7=178.
D8=178.
D9=-178.
D10=-1.
D11=180.
D12=0.
D13=0.
D14=180.
D35=180.
D36=180.
D37=180.
D38=180.
D39=180.
D40=180.
```

施加对称性限制后修改成的文件Alq3_PM3-Opt.GJF（供用PM3 法几何优化用），修改的输入文件中在原子的序列号上作了两处变动：a. 于首行的Al 原子与其后的O 原子两行对调；b. 子前面增加了一个名为“**X**”的“哑原子‡”（**dummyatom**）用以固定笛卡

坐标Z 轴（即本分子的C3 轴）的方向详见下图。




运行Alq3_PM3-Opt.GJF 的Job cpu time为5’44”。得到Alq3 在PM3 最优构型下的内坐标参量结果如下所示，用哑原子X 定义Z 轴的方向Alq3 在PM3 最优构型下的内坐标参量输出文件给出Alq3 的基态电子态为1A，能量由低至高排列的各MO的对称性归属（即C3 群不可约表示）为：

```
Variables:
R2=1.78707775           A12=119.78715375
R5=1.31637456           A13=119.36466294
R6=1.44058292           A14=121.32711982
R7=1.42036675           A35=121.60903666
R8=1.40137269           A36=119.65640732
R9=1.39706789           A37=118.99767298
R10=1.40863667          A38=119.3047893
R11=1.42681877          A39=118.95000383
R12=1.36508837          A40=120.80052796
R13=1.42119505          D5=175.25713147
R14=1.38984112          D6=19.90071875
R35=1.094428            D7=176.43934925
R36=1.09605425          D8=177.2471037
R37=1.09548151          D9=-177.4917749
R38=1.09492008          D10=1.27726109
R39=1.0960649           D11=-179.5440886
R40=1.09730175          D12=0.61486788
A2=103.98458142         D13=-0.76146363
A5=113.10832044         D14=-178.51669108
A6=121.70259908         D35=-179.56472508
A7=118.84553169         D36=-179.8456512
A8=119.204362           D37=-179.46982531
A9=120.6483994          D38=179.25063026
A10=120.27142367        D39=179.82652089
A11=118.63820395        D40=-179.40743211
```

Occupied (E) (E) (A) (E) (E) (A) (E) (E) (A) (A) (E) (E) (A) (E) (E) (A) (E)

(E) (A) (E) (E) (A) (E) (E) (A) (E) (E) (A) (E) (E) (A) (E) (E) (A)

(E) (E) (A) (E) (E) (A) (E) (E) (A) (E) (E) (A) (E) (E) (A) (E) (E)

(A) (E) (E) (A) (E) (E) (A) (E) (E) (A) (E) (E) (A) (A) (E) (E) (A)

(E) (E) (A) (E) (E) (E) (E) (A) (E) (E) (A) (E) (E)

Virtual (A) (E) (E) (A) (E) (E) (A) (E) (E) (A) (E) (E) (A) (E) (E) (E) (E)

(A) (A) (E) (E) (A) (E) (E) (A) (E) (E) (A) (A) (E) (E) (E) (E) (A)

(E) (E) (A) (A) (E) (E) (E) (E) (A) (E) (E) (A) (E) (E) (A) (E) (E)

(A) (A) (E) (E) (E) (E) (A) (E) (E) (A) (E) (E) (A) (A) (E) (E) (E)

(E) (A) (E) (E) (A)

在复杂分子几何优化计算中采用了对称性限制后，通常需要进一步考察优化的结果是否为真正的能量极小点。因为，倘若分子自旋态的初始判断不对，对称性限制下得到的不但不是分子基态的构型，且有时甚至在给定的自旋态下也不是一种稳定的构型（即并非一个真正的能量极小点）。常规的处理是对结果构型进一步作振动分析计算（使用关键词**Freq**）。若证实确有3N 6 个简振频率（线型分子为3N 5 个），则表明该构型确处于势能面的一个极小点，否则结果不可用。本算例的目标仅是为SCF-HF 和DFT 计算创建输入文件，故不作振动分析。

8.1.2.3 GVIEW 使用简介

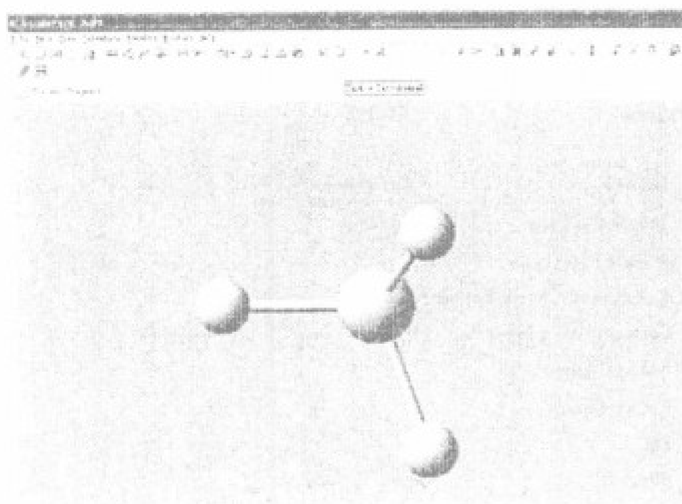
GVIEW 是一个专门设计于高斯配套使用的软件，其主要用途有两个即：a. 构建高斯的输入文件；b. 以图的形式显示高斯计算的结果。

除了可以自己构建输入文件外，GVIEW 还可读入 CHEM3D，HYPERCHEM 和晶体数据等诸多格式的文件。从而使其可以与诸多图形软件连用，大大拓宽了使用范围（详见下图）。



GVIEW 的界面及主要功能键的介绍

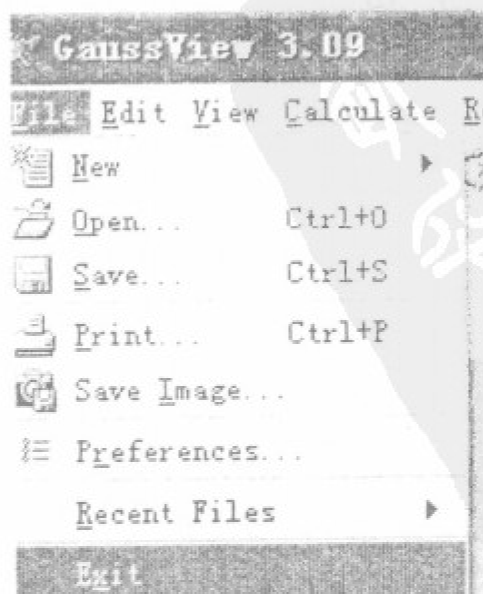
界面简介



GVIEW 的界面

第一行为菜单栏: File Edit View Calculate Results Windows Help

File:主要功能是建立、打开、保存和打印当前的文件, Save Inage 将当前文件保存为图片格式 Preferences。可以在里面改变 GVIEW 默认的各种显示的设置。



Edit: 在这里可以完成对分子的剪切、拷贝、删除和抓图等。

Atom List, 显示当前分子的内坐标、笛卡儿坐标、分数坐标等。

Point Group，可以显示当前分子的点群及可能有的点群。

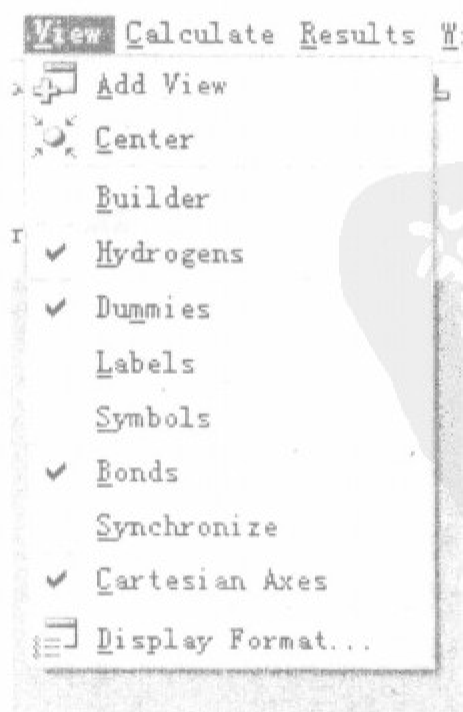
PBC，显示晶体文件（可以将 CIF 文件转换为图形，在点 PBC 按钮后所给定的对话框中根据选项调节具体显示的格式）。

Mos，用于显示分子轨道（只有检查点文件，此选项才能给出分子轨道图）。

Symmetrize，对当前体系进行对称性控制。



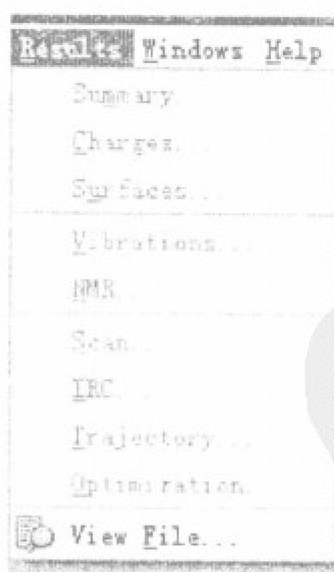

View：这里面的选项都是与分子的显示有关的，如显示氢原子、显示键、显示元素符号、显示哑原子、显示坐标轴等。



Calculalte：可从 GVIEW 中直接向高斯提交计算。这是 GVIEW 作为高斯软件配套功能的重要体现。从所给的对话框中可以选择工作类型 Job Type（如优化，能量或频率等）;计算方法 Method（如半经验方法，HF 方法，DFT 方法，MP 方法等，还可以选定基组）;Title(对所要做的计算给一个说明，以备以后的查看) Link 0（给检查点文件命名，还可以在此用 RWF 命令设置临时数据交换文件的大小）； General,Guess,（这两个选项主要是给出体系中各原子的连接关系及如何给出初始猜测）；NBO（可在此设定 NBO 计算）,PBC（可在此设定晶体的有关计算），Solvation（可在此设定溶液中的计算，除了选择溶剂外，还要选择模拟溶剂的理论模型）。



Result ：显示计算的结果，包括电荷，静电势表示的表面、振动频率、核磁、势能面扫描、优化等。注意有些结果只能用检查点文件才能显示。




常用功能键的介绍



这些常用的功能键在上面菜单栏的介绍中已有提到。在这里将对它们给出一个详细的解释。

| Button Name | Menu Path | Equivalent Key | Purpose |
|---|---|---|---|
| New | File=>New | | Create a new model (per submenu selection). |
| | File=>New=>Create MolGroup | Ctrl-N | Create a new (one-member) model group as an empty vie window. |
| | File=>New=>Add to MolGroup | | Add a new model to the current model group. |
| Open | File=>Open | Ctrl-O | Open files supported by *GaussView*. |
| Save | File=>Save | Ctrl-S | Save molecule(s) in the active view to file(s). |
| Print | File=>Print | Ctrl-P | Print the contents of the active view window. |
| Save Image | File=>Save Image | | Produce graphics file of current view window. |
| | File=>Preferences | | Specify defaults for aspects of *GaussView*'s behavior. |
| | File=>Recent Files | | Display list of recently-opened files for easy reacce |
| | File=>Exit | | Close all *GaussView* windows and exit application. |
| Undo | Edit=>Undo | Ctrl-Z | Reverse the previous editing action and maintain a li previous actions. |
| Redo | Edit=>Redo | Ctrl-Y | Reverse the previous Undo operation. |
| Cut | Edit=>Cut | Ctrl-X | Cut the current selection to clipboard |
| Copy | Edit=>Copy | Ctrl-C | Copy the current selection to clipboard. |
| Paste | Edit=>Paste | | Copy clipboard contents to the current model (per sub |
| Paste | Edit=>Paste | | Copy clipboard contents to the current model (per su selection). |
| | Edit=>Paste=>Replace Molecule | Ctrl-V | Replace current molecule with clipboard contents. |
| | Edit=>Paste=>Append Molecule | | Add molecule on the clipboard to the current model a separate fragment |
| | Edit=>Paste=>Add | | Add the molecule on the clipboard as a new modal wit currant molecule group. |
| Delete | Edit=>Delete | Ctrl-Del | Remove the current selection. |
| | Edit=>Image Capture | Ctrl-I | Copy the image in the active view window to the clip |
| Atom List Editor | Edit=>Atom List Editor | | Edit the molecule's numerical coordinates/parameters |
| Redundant Coordinate Editor | Edit=>Redundant Coord Editor | | Specify redundant internal coordinates for the Gauss **ModRedundant** option. |
| Connection Editor | Edit=>Connection Editor | | Specify corresponding atoms in two related molecular structures (e.g. for **QST2** or **QST3**) |
| | Edit=>Point Group | | Specify/impose symmetry on the current model. |
| Crystal Editor | Edit=>PBC | | Create and modify unit cells for periodic structures |
| MO Editor | Edit=>MOs | | View, reorder and modify occupancy for molecular orb |
| Select Layer | Edit=>Select Layer | | Assign atoms to layers graphically for ONIOM calcula |
| Symmetrize | Edit=>Symmetrize | | Apply point group symmetry to the current model |
| Rebond | Edit=>Rebond | | Recompute the bound atoms, identifying bonded atoms a distance algorithm |
| Clean | Edit=>Clean | | Adjust molecular geometry according to a defined set |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Add View | View=>Add View | | Create a new view window, with an independently adjus view of the molecule. |
| Center | View=>Center | | Center molecule in the view window (adjusts size). |
| | View=>Builder | | Close or reopen the separate, GV2-style Builder palet |
| | View=>Hydrogens | | Control the display of hydrogens in view window |
| | View=>Dummies | | Control display of dummy atoms in view window. |
| | View=>Labels | | If selected, label each atom with its the sequence nu the list of atoms. |
| | View=>Symbols | | If selected, display the chemical symbol for each ato the View window. |
| | View=>Bonds | | Controls the display of bonds in the view window. |
| | View=>Synchronize | | Link views to synchronize mouse-based manipulations. |
| | View=>Cartesian Axes | | Control the display of X,Y,Z axes in the View window. |
| Display Format | View=>Display Format | | Select the display format of molecules |
| | Calculate=>Gaussian | **Ctrl-G** | Set up *Gaussian* input for the molecular structure |
| Current Jobs | Calculate=>Current Jobs | **Ctrl-J** | Display currently running *GaussView*-initiated *Gaussian*-related jobs. |
| | Results=>Summary | | Provide summary data of the results of the calculatio a results file is opened. |
| | Results=>Charges | | Manage the display of partial charge density as compu various *Gaussian* models. |
| | Results=>Surfaces | | Create, load, save and display surfaces. |
| | Results=>Vibrations | | Display calculated vibrational and other spectral dat (including normal mode animation). |
| | Results=>NMR | | Display calculated NMR spectra. |
| | Results=>Scan | | Display plots of potential energy surface scan numeri results. |
| | Results=>IRC | | Display plots of IRC job numerical results. |
| | Results=>Optimization | | Display plots of geometry optimization results. |
| View File | Results=>View File | | Start an editor session for the log file for the cur model (if applicable). Can also be used to view the *Gaussian* input file that was opened provided nothing been modified. |
| | Windows=>Molecule Groups=>All | | Display windows for all model groups. |
| | Windows=>Molecule Groups=>None | | Hide windows for all model groups. |
| | Windows=>Molecule Groups=>*name* | | Display windows for the specified model group and ma the current view window. |
| | Windows=>Restore All | | Open all minimized view windows. |
| | Windows=>Close | | Close the active view window. |
| | Windows=>Close All | | Close all open view windows. |
| Previous | Windows=>Previous | | Activate the previous view window in sequence. |
| Next | Windows=>Next | | Activate the next view window in sequence. |
| Cascade | Windows=>Cascade | | Arrange all view windows in an overlapped pile. |
| Tile | Windows=>Tile | | Resize and rearrange view windows so that all are vi |
| | Windows=>*Name* | | Make the specified view window the active one. |
| Help | Help=>GaussView Help | | Open the *GaussView* help file. |
| | Help=>About | | Display the *GaussView* copyright and version informat |
| Elements | | | Open the elements palette. |
| Rings | | | Access a set of ring structures. |
| Groups | | | Summon a set of functional group fragments. |

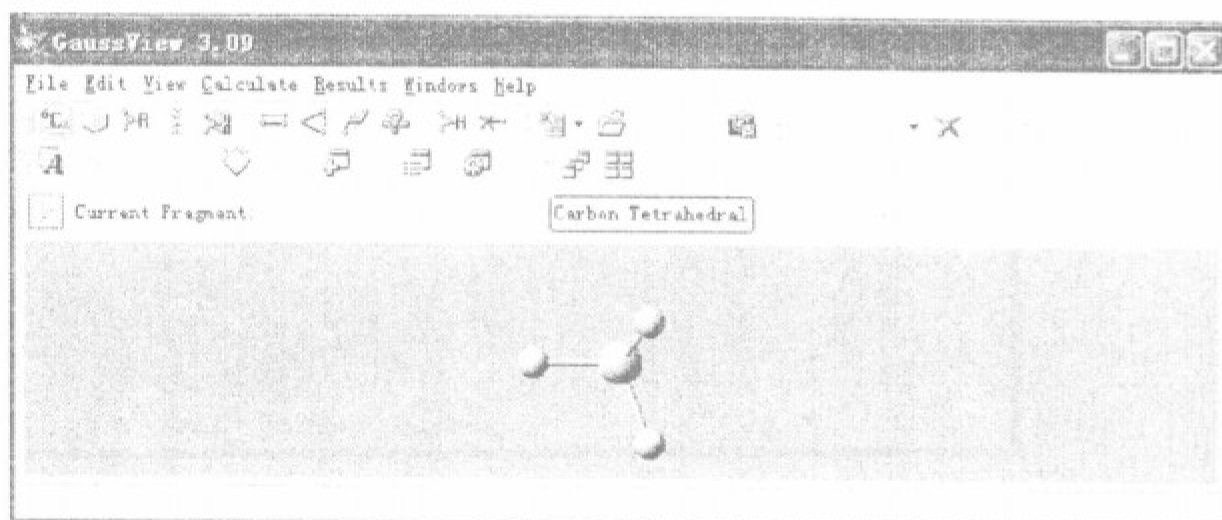
| | | |
|---|---|---|
| | Bio | Summon amino acid and nucleoside fragments. |
| | Custom Fragment | Access the custom fragment library. |
| | Bond SmartSlide | Adjust bond type and/or interatomic distance. |
| | Angle SmartSlide | Adjust bond angle. |
| | Dihedral SmartSlide | Adjust dihedral angle. |
| | Inquire Mode | Examine structural data for the current molecule |
| | Add Valence | Add an additional hydrogen to the selected atom |
| | Delete Atom | Eliminate atoms and/or open valences (dangling half l |
| | Animate | Display all models within the molecule group in succ |
| | Stop Animation | Stop an animated display |
| | Single View | Display only one model within the molecule group |
| | Multi View | Display all models within the molecule group |
| | Tacked | Keep this palette open until I close it (i.e., anoda operation). |
| | Untacked | Close this palette when I choose a different one. |

| | | |
|---|---|---|
| | Z-matrix Coords | Display Z-matrix coordinates. |
| | Cartesian Coords | Display Cartesian coordinates. |
| | Fractional Coords | Display fractional coordinates for periodic systems. |
| | ONIOM Layers | Display ONIOM layer assignments and related data. |
| | MM Data | Display Molecular Mechanics atoms types and other dat |
| | PDB Info | Display residue and chain assignments from a PDB file. |
| | Move Up | Move item up in a list. |
| | Move Down | Move item down in a list. |
| | Frag Placement | Open fragment placement options panels in control win |
| | Browse | Select a file/directory via operating system browse function. |

现在来构建一个间氟苯乙烷分子，并从 GVIEW 里递交计算。

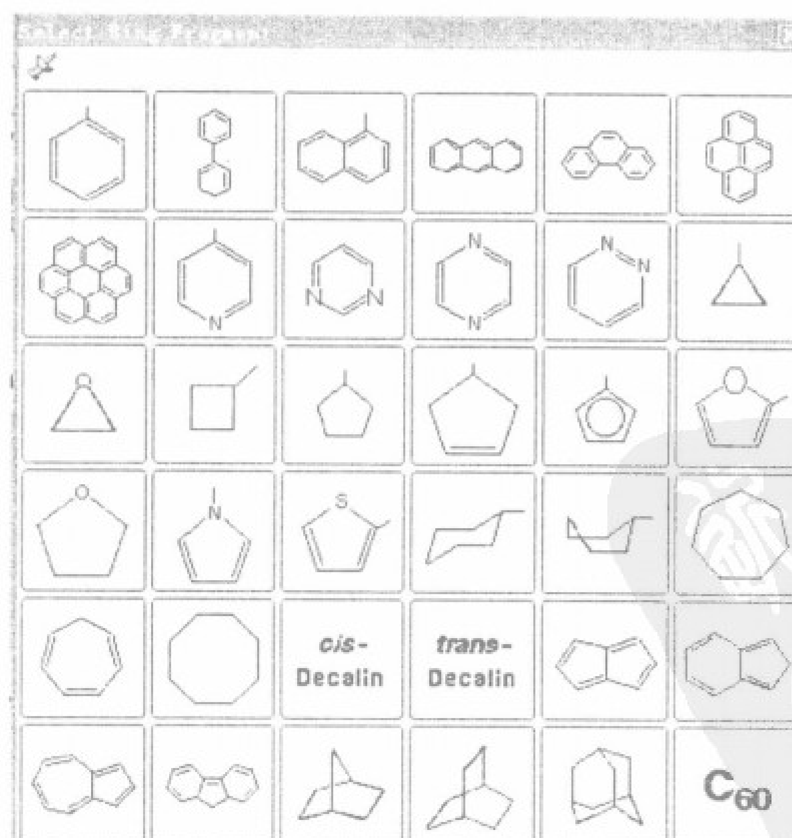
(1)双击 GVIEW 图标，


打开 GVIEW ，下图就是 GIVE 打开后的窗口

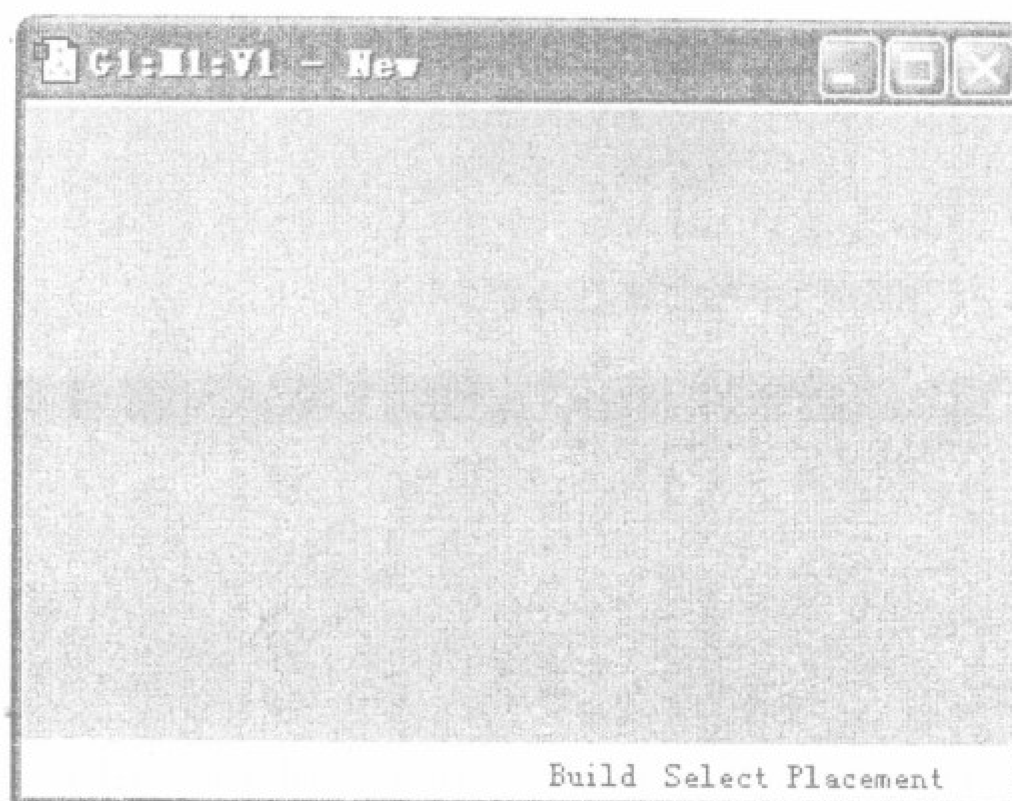



(2) 双击窗口中的 图标，得到如下窗口

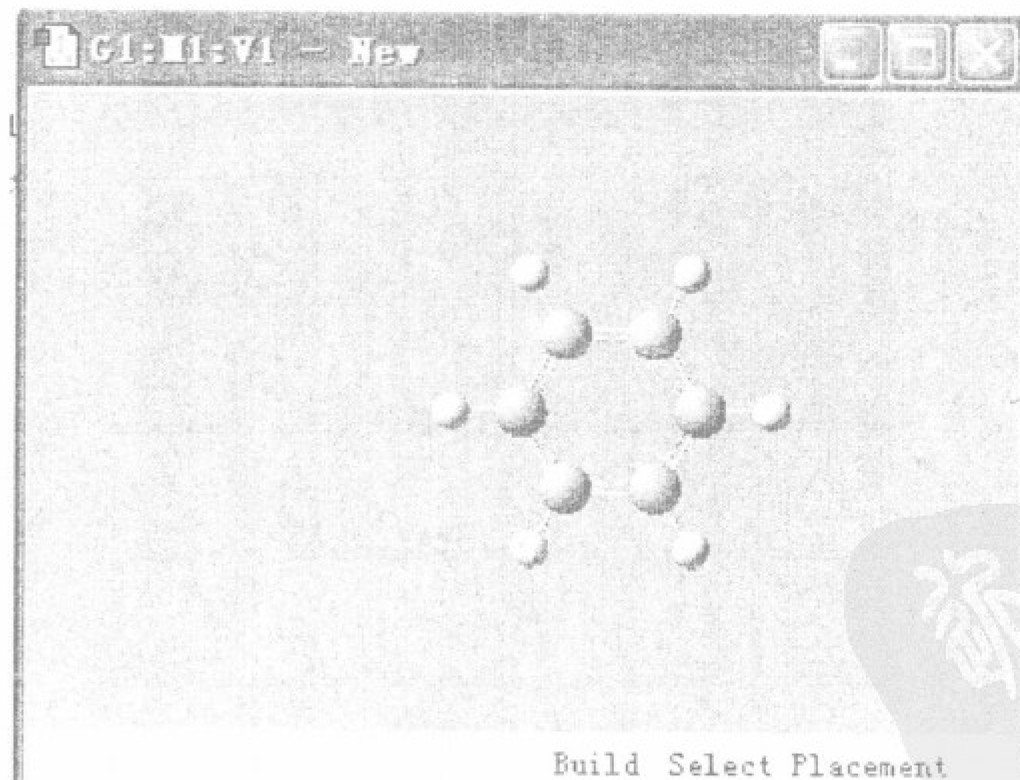
里面有常用的环状官能团。选中苯环（单击即可选中）



(3) 在当前工作窗口（打开 GIVEW 时程序自动打开一个工作窗口，如下图）

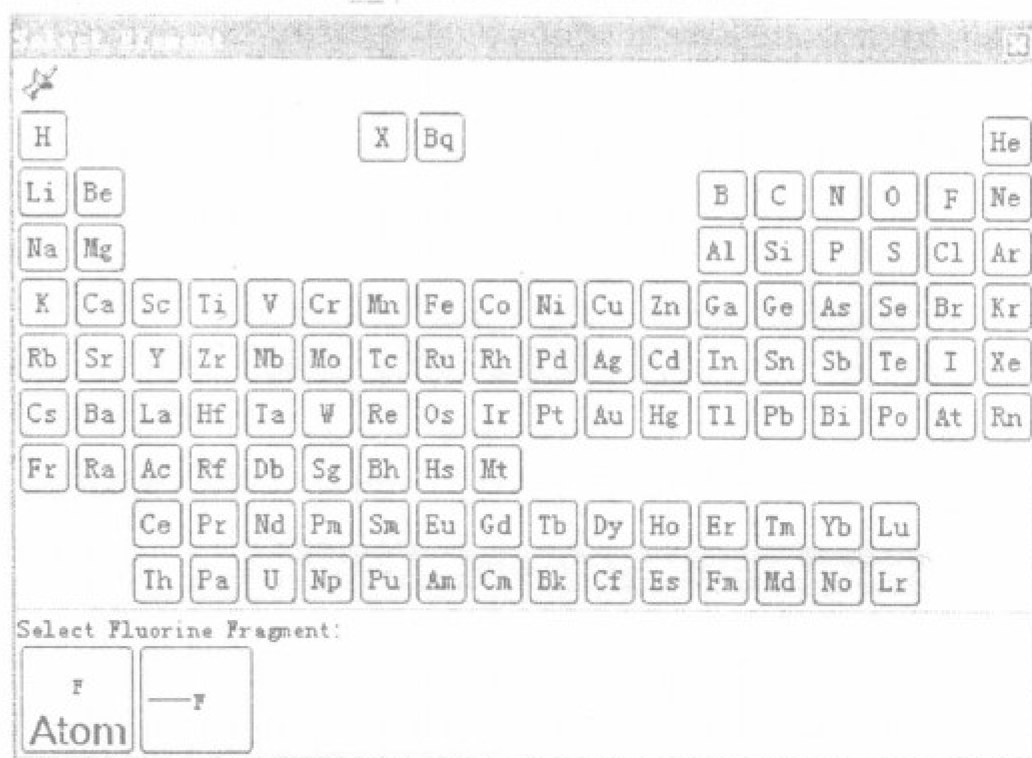



也可通过 File-new 路径新建一个工作窗口在这个窗口中点鼠标左键,窗口中就会出现苯分子，见下图




将鼠标放在分子上，按左键左右或前后移动，可以调节分子的角度将鼠标放在分子上，前后移动，可以将分子放大或缩小 Shift+Alt+鼠标左键组合可以在窗口内平移分子。

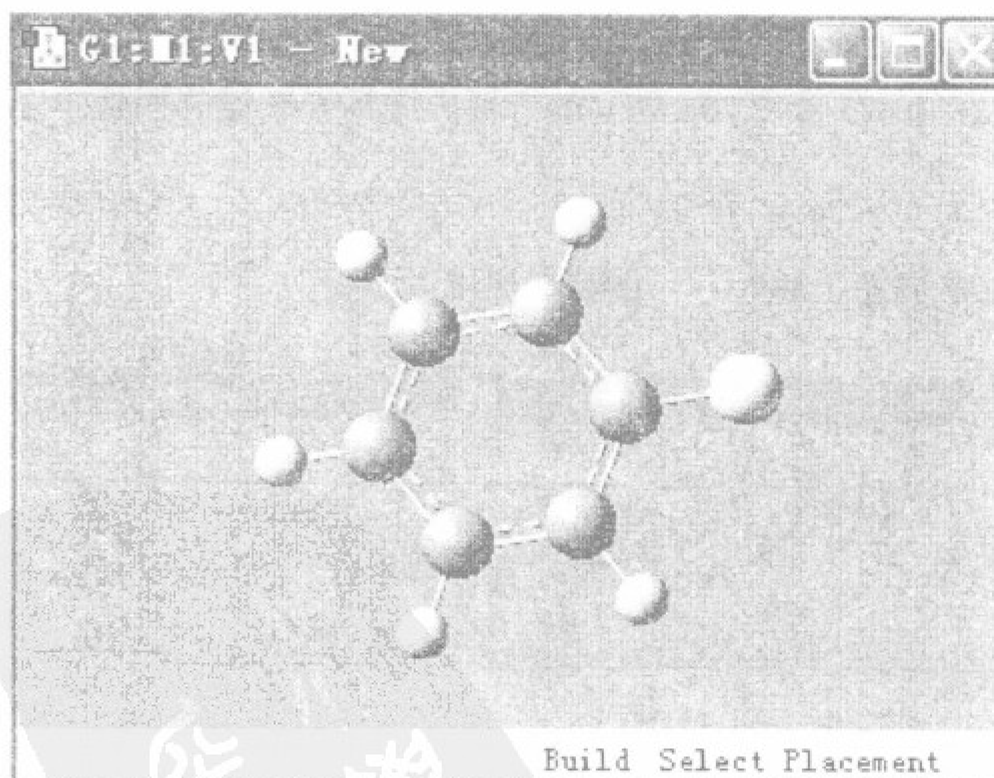
(4) 双击 GVIEW 界面上的 图标。出现以下窗口



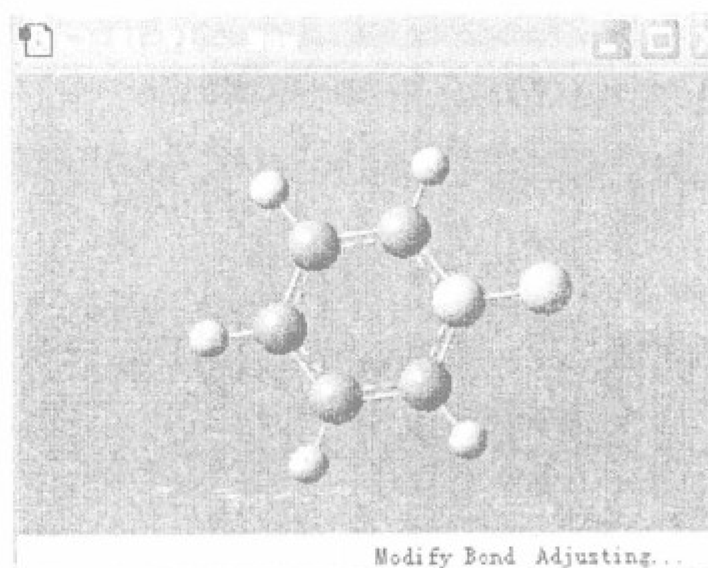

点击氟的元素符号“F”，就选中氟原子。

(5) 回到工作窗口

在苯环上的任一个 H 上单击左键，将 H 置换成 F。




但要注意此时仅是元素符号发生了改变，C-F 间的距离仍是 C-H 键的距离。需要用键长工具进行调整。单击 GVIEW 界面上 图标。 然后再点击工作窗口中的 C 原子和 F 原子，看到

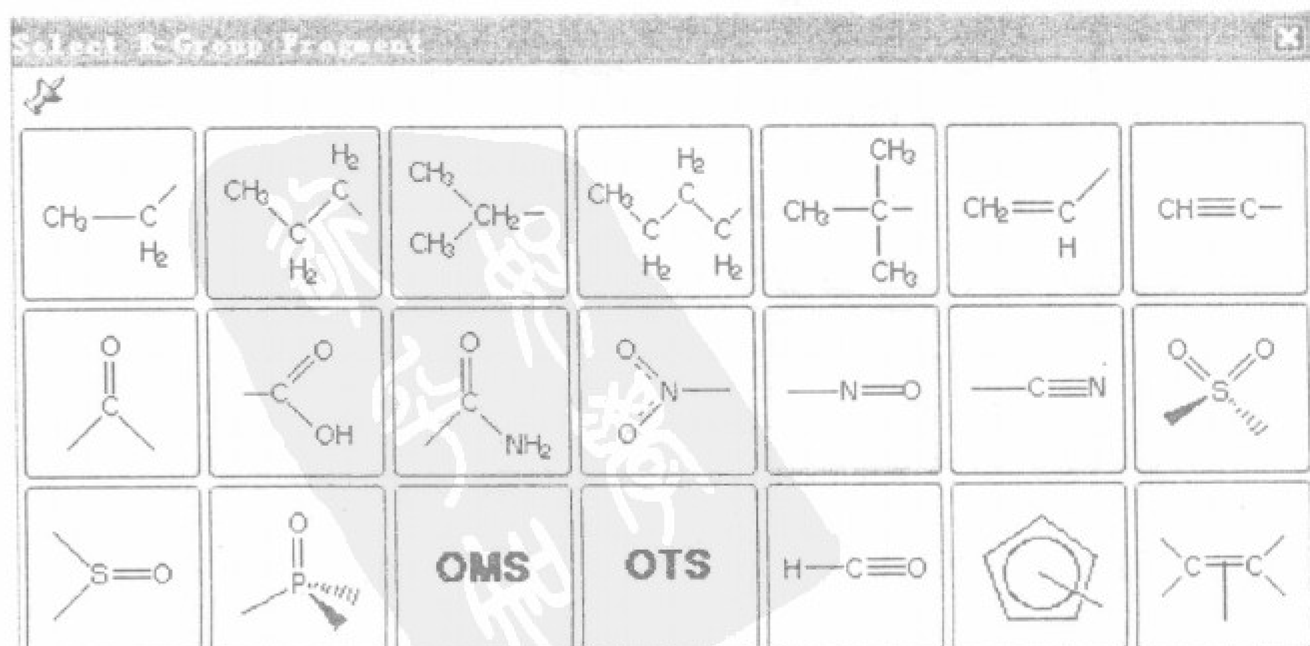



被选中的两个原子与周围的原子再亮度上有差异，此时会出现下面的窗口

G1:M1 - Semichem SmartSlide (tm)
Bond Type:
None
Displacement:
Atom 1: Translate group
Atom 2: Translate group
0.675
1.35000
2.700
Ok
Cancel
Help

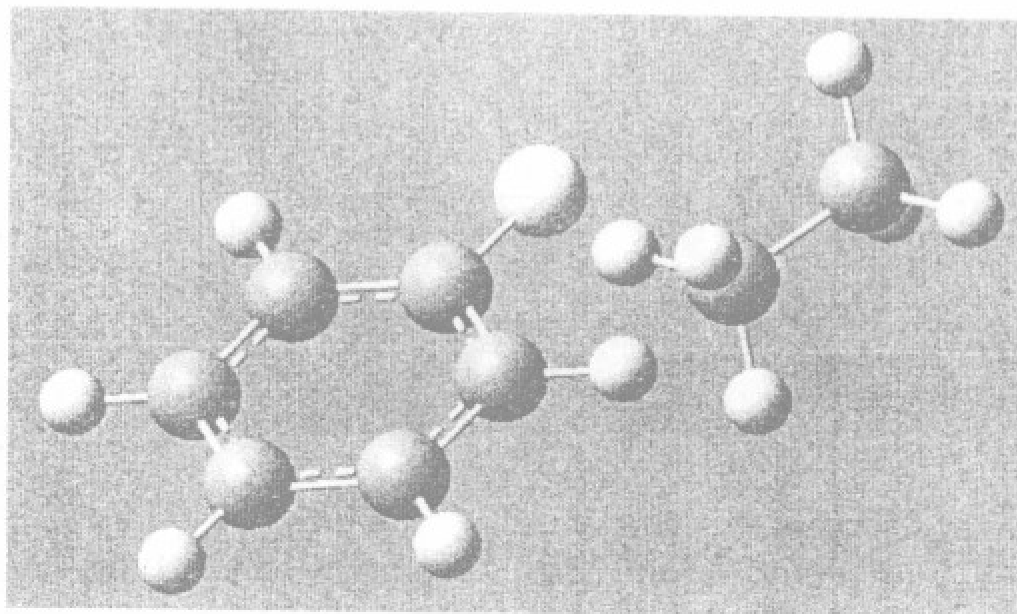
根据 C-F 键的长度在 0.675 和 2.700 之间的方框内进行 C-F 键的调整。完毕后点击 OK 即可。

(6) 双击 GVIEW 界面上 图标，出现以下窗口



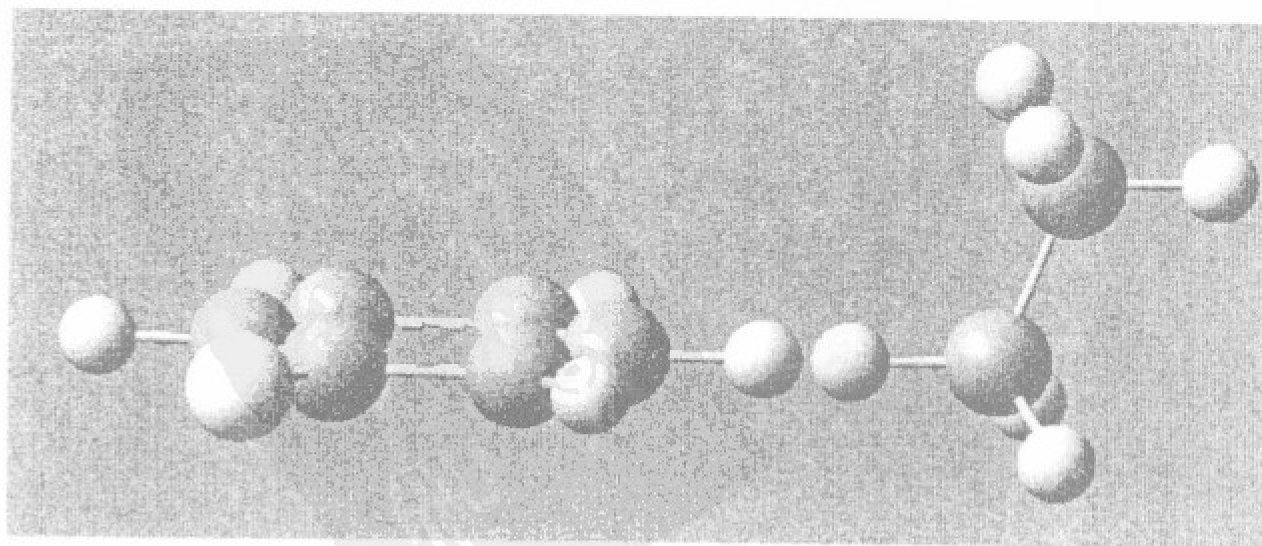
这是 GVIEW 里内置的链烃库，选中乙烷。

(7) 在工作窗口内空处点左键，

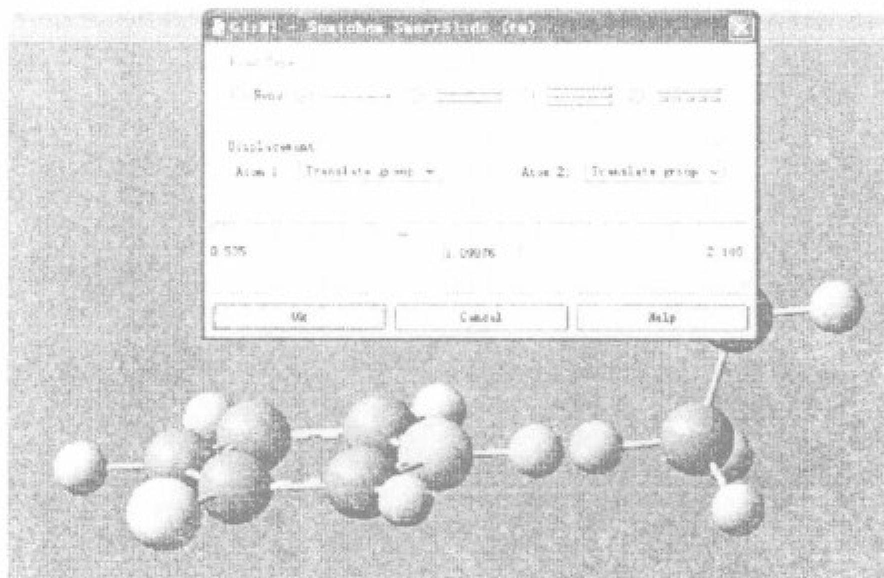


用我们前面讲过的命令调节苯和乙烷间的距离和角度

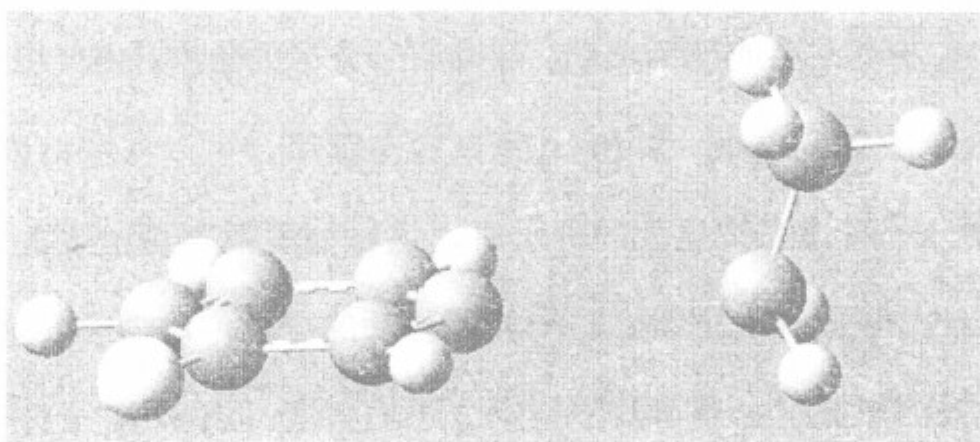
将鼠标放在分子上，按左键左右或前后移动，可以调节分子的角度；将鼠标放在分子上，前后移动，可以将分子放大或缩小。Shift+Alt+鼠标左键组合可以在窗口内平移分子，当工作窗口内有多个分子时【在构建大的分子时，这种情况很容易出现】，这时可用以下命令：可以用 Shift+Alt+鼠标左键组合移动想要移动的分子，以调节各个分子间的距离；可以用 Ctrl+Alt+鼠标左键组合调节其中一个分子的角度，以调节各个分子间的角度；Ctrl+Alt+鼠标左键这个组合常和[将鼠标左键放在分子上，左右或前后移动，可以调节分子的角度]这个功能连用。具体的好处需要自己去试。



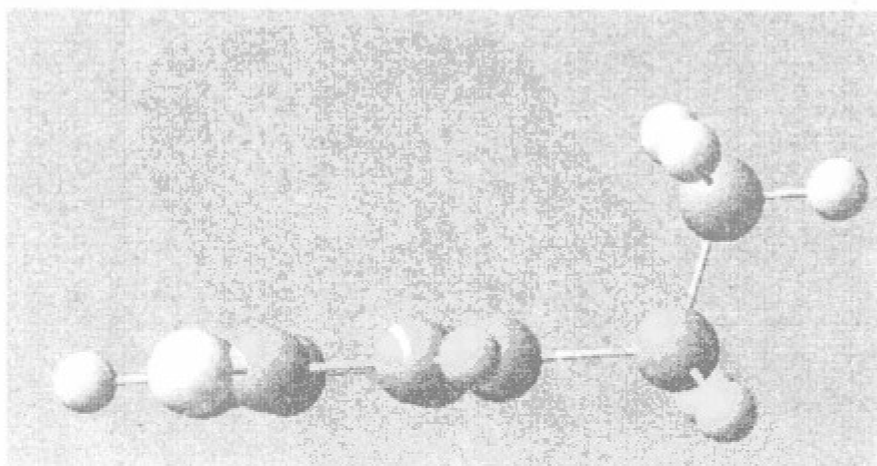
（8） 单击 GVIEW 界面上 图标。然后点击与乙烷正对的苯上的 C 原子和 H 原子




选择“None”，乙烷上的 C-H 键作类似处理，然后单击 GVIEW 上的 图标，点选工作窗口中的两个氢原子，即将它们删去。

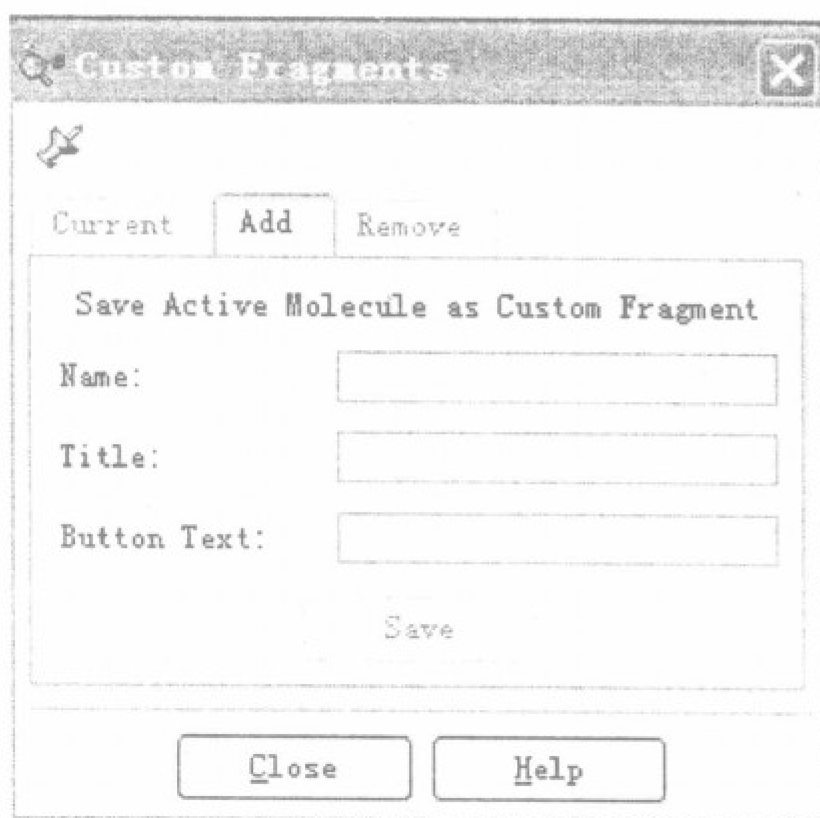


再单击 GVIEW 界面上 图标，根据实际键长将两个 C 原子联起来。



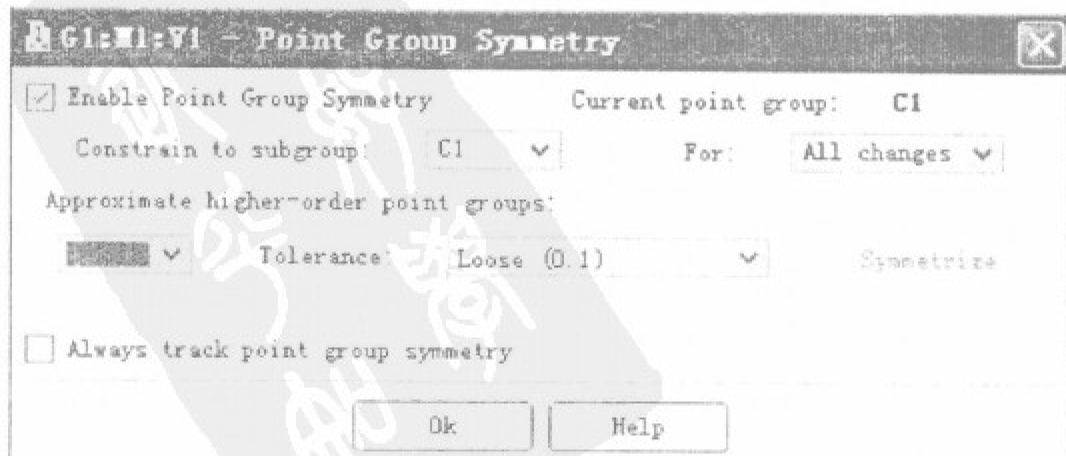
至此分子构建已完成。

（9）GVIEW 存储个人常用分子的功能。GVIEW 中只有常用的一些环状分子和链状分子，远不能满足研究特定体系的特殊需要。不过 GVIEW 有一个功能可以弥补这个缺憾：可以把常用的分子或官能团存在制定的文件夹内。在需要时可以直接调用。双击 GVIEW 界面上的 图标，在下面的对话框中键入相关项目，保存即可。



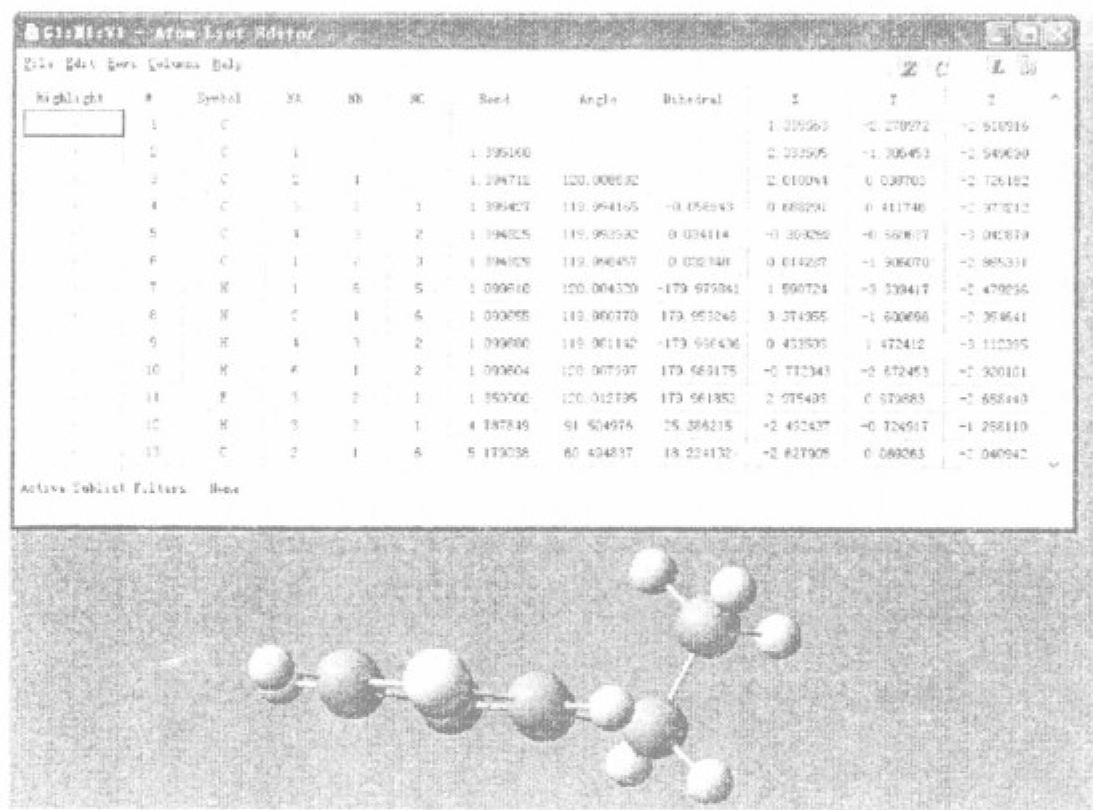

（10） 查看分子的对称性

从 Edit-Point group 路径可以查看所构建分子的点群。点击 Point group 后，出现如下窗口：



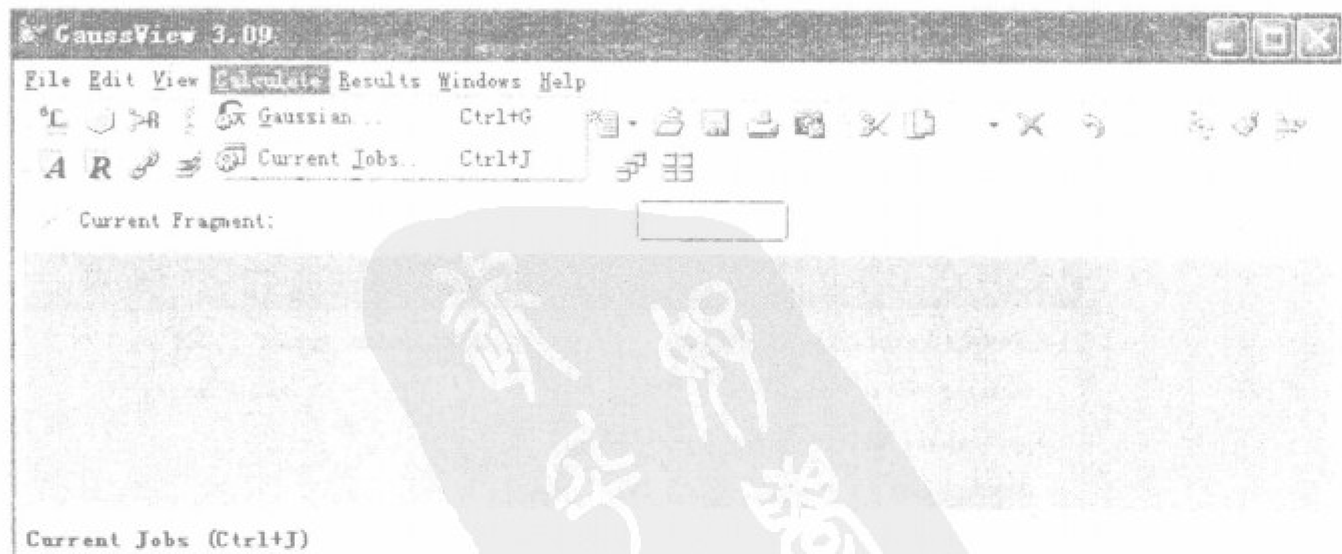
为 C1 点群，其下拉菜单中的为可能的点群（改变 Tolerance,也可帮助我们判断所构建体系可能有的点群）。

（11） 查看分子坐标。单击 GVIEW 界面上的 A 图标。出现下面窗口



Z 表示时内坐标，C 表示直角坐标。可以在里面对坐标做适当的调整。

（12） 向 GAUSS 递交计算。点 GVIEW 界面上 Calculation 中的 Gaussian 会出




来一个递交计算的对话框。从所给的对话框中可以选择工作类型 Job Type（如优化，能

量或频率等）;计算方法 Method（如半经验方法，HF 方法，DFT 方法，MP 方法等，还可以选定基组）;Title(对所要做的计算给一个说明，以备以后的查看) Link 0（给检查点文件命名，还可以在此用 RWF 命令设置临时数据交换文件的大小）; General,Guess,（这两个选项主要是给出体系中各原子的连接关系及如何给出初始猜测）; NBO（可在此设定 NBO 计算）,PBC（可在此设定晶体的有关计算）, Solvation（可在此设定溶液中的计算，除了选择溶剂外，还要选择模拟溶剂的理论模型）。




选择完毕后，点 Submit 即可递交计算。有时由于安装的原因 GVIEW 无法与 GAUSS 建立关联，就不能直接从 GVIEW 里递交计算。这时可以在 GVIEW 里保存用于 GAUSS 计算的输入文件，然后从 GAUSS 里调出文件进行计算。

#### 8.1.2.4 构建分子中的注意事项

在构建分子前，应对分子的键长、键角和点群等有一个详细的了解。这样在构建过程中才能更好地把握细节，如构建大分子时，各个集团间的键长、键角和二面角一定要给的准确。以作者在论坛上的经验而言，相当一部分的错误（如 SCF 不收敛，1502 报错等）都是分子建模不合理造成的。分子模型不合理导致程序根据分子模型所得的薛定鄂方程不合理，也就导致了对方程的解不能顺利完成，所以报错。对于大分子，不会出现分子直线排步的情况，链烃通常为锯齿型的排列，环之间总是有一定的夹角，共面情

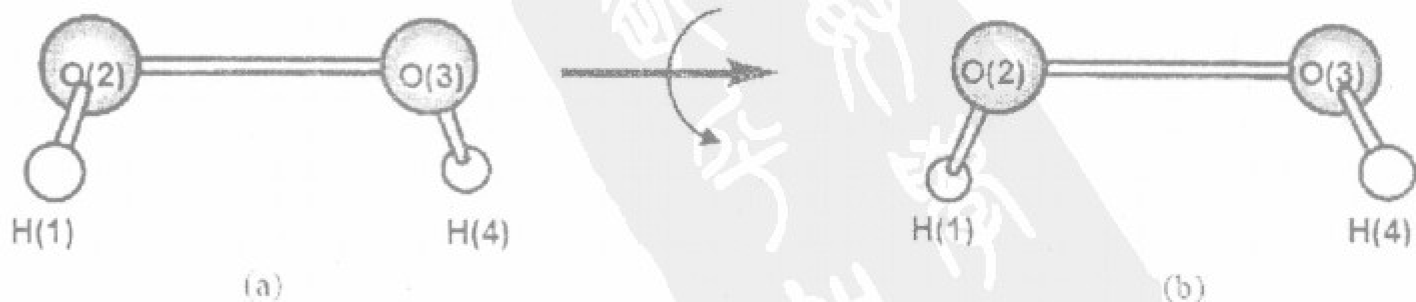
况虽有但不多见，这些都是在构建分子模型的过程中需要注意的。

再者，分子建模是量化计算的一个难点，特别是对金属配合物、块状体系和纳米体系的构建。只有给出合理的结构，程序才能给出合理的解。笔者是做有机体系的计算，对以上三种不熟，还请做过这方面工作的朋友能把它补上。或独自写一个关于输入的介绍也可。只有大家共同努力，我们的计算水平才能有整体的提高。如果不能体现出分子的对称性，则程序不能正确判断分子轨道的对称性，这在涉及到反应机理和轨道相互作用的研究中可能会导致错误的判断。

### 8.1.3 怎样构建Z一坐标

#### 8.1.3.1 使用分子内坐标

在分子内坐标系中，分子中每个原子的相对位置是用与它成键的另一原子间键长、该键与另一化学键间的键角、以及后者与和它有一条公共边的另一键角所成的二面角来确定。因此，原子的内坐标一般需借助于称之为“参考原子”的3 个其他原子来定义。每个原子的内坐标占一个输入行。例如，定义原子A 内坐标的输入行的格式为：[A (元素标记)], [原子1], [键长], [原子2], [键角], [原子3], [二面角]，其中，[A (元素标记)]可采用元素符号或原子序数；[原子1]、[原子2]和[原子3]一般可采用这3个参考原子在输入流中的序列号（显然，它们的系列号必须小于原子A。亦即，它们在原子A 之前已经定义）。需注意：[键长]的默认单位为Å；0°< [键角]≤180°。[二面角]的定义为包含原子A、1、2 的平面与包含原子1、2、3 的平面所成的夹角，其取值区间为[-180°, 180°]。二面角所取的正负符号由“右旋法则”确定。为方便说明，可取下图所示的$H_2O_2$ 的两种旋光异构体为例：




**************************************************

Gaussian 98: x86-Win32-G98RevA.9 19-Apr-2000-06-Dec-2001

图中构型a 与构型b 互为镜像，它们所有对应的键长、键角均相等。在采用“标准几何参数”近似下，两种构型分子的原子内坐标分别为：

```
构型 a
H1
O2  H1  0.90
O3  O2  1.40  H1  105.0
H4  O3  0.90  O2  105.0  H1  120.0
```

```
构型 b
H1
O2  H1  0.90
O3  O2  1.40  H1  105.0
H4  O3  0.90  O2  105.0  H1  -120.0
```

按原子定义和输入的循序，H(1)无参考原子，O(2)和O(3)分别有1 个和2 个参考原子。从第4个原子开始，必须在已输入的原子中取3 个来定义。故H(4)的参考原子1、2、3 分别为O(3)、O(2)和H(1)。用“右旋法则”确定二面角的正负时，取包含参考3 个原子的平面为基准面、参考原子2 指向原子3 的位矢方向为基转轴的正方向。若被定义的原子**A**与参考原子**1**、**2** 构成的平面位于基准面的逆时针方位，则其二面角参量为正号，否则为负号。根据这一规则，原子H(4)的二面角参量在构型a 中为+120°；在构型b 中则为-120°。按输入流排列的全部原子内坐标总称为“**Z**-矩阵”(Z-matrix)。当用户手头没有构建分子的图像软件可用时，与采用直角坐标相比，取内坐标来编辑分子的几何特性参数要容易和方便得多。在具有较高对称性的分子的几何优化计算中，输入内坐标Z-矩阵还可约减优化变量、节省计算时间，并保证优化结果与分子的对称性严格相符。

#### 8.1.3.2 使用虚原子

对于小分子，对称性好的分子和线性分子较常使用。使用的目的：通过选择一个合适的参比点，减少计算所需的变量，提高计算效率。此外高斯自带的坐标体系描述线性分子有困难，需要通过虚原子的加入，使分子成为非线性的，高斯才能识别。哑原子使用的一点体会：如果对称中心处有原子，则以对称中心为原点输入，如CO 和 $CH_4$，分子若用内坐标方式输入，还需添一个哑原子，如氨，以限制角度和二面角，使其相等；

如是对称结构，但对称中心处无原子，则需要添加哑原子在对称中心处，为保证角度和二面角一样，可再添加一个哑原子，也就是将角度和二面角中的两个量都固定下来，如苯的例子，使其相等；哑原子在线性键中的应用，因为内坐标中的构型优化不能处理线性部分的180度键角，如不对称分子中的乙炔基。可通过沿角的等分线添加哑原子，用半角作为变量或常数，如：N； C 1 CN； X 2 1。 1 90。；H 2 CH 3 90。1 180。；CN=1。20 CH=1。06

例1．$NH_3$建模过程中虚原子的应用这一部分讲解在Z-矩阵中使用虚原子，它由虚原子符号X 表示。下面的例子描述使用虚原子固定C3v 群氨分子的三重对称轴：

N

X 1 1.0

H 1 nh 2 hnx

H 1 nh 2 hnx 3 120.0

H 1 nh 2 hnx 3 -120.0

nh 1.0

hnx 70.0

虚原子在轴上的位置并不重要，使用的键长1.0 可以用任何其他的正数代替。hnx 是NH键和三重对称轴间的夹角。

例2．这是一个环氧乙烷的Z-矩阵：

X

C1 X halfcc

O X ox C1 90.

C2 X halfcc O 90. C1 180.0

H1 C1 ch X hcc O hcco

H2 C1 ch X hcc O -hcco

H3 C2 ch X hcc O hcco

H4 C2 ch X hcc O -hcco

halfcc 0.75

ox 1.0

ch 1.08

hcc 130.0

hcco

这个例子说明两点。第一，虚原子位于C-C 键的中心以帮助限制CCO 为等边三角形。

ox 是从O 到C-C 键的垂直距离，OXC 角度为90 度。第二，Z-矩阵的某些项可以用负的二面角变量hcco 表示。

例3. 线性分子的处理（如乙炔，丁三烯的C4 链）

下面的例子说明用虚原子指定线性成键。使用分子内坐标的几何优化计算无法处理线性分子片断中键角为180 度的状况，例如乙炔，丁三烯的C4 链。困难也可能发生在接近线性的情况，例如无对称性分子中的乙炔基。这些困难可在键角平分线上引进虚原子，并使用半角作为变量或常数的方式解决：

N

C 1 cn

X 2 1. 1 90.

H 2 ch 3 90. 1 180.

cn 1.20

ch 1.06

同样，在这个用于几何优化的Z-矩阵中，half 表示接近于一条直线的NCO 角度的一半。

注意，half 变量小于90° 表示cis 构形：

N

C 1 cn

X 2 1. 1 half

O 2 co 3 half 1 180.0

H 4 oh 2 coh 3 0.0

cn 1.20

co 1.3

oh 1.0

half 80.0

coh 105.

## 8.2 关于输出的解释

优化输出的解释

Entering Link 1 = E:\G03W\l1.exe PID=1264.

Copyright (c) 1988,1990,1992,1993,1995,1998,2003, Gaussian, Inc. All Rights Reserved.

This is the Gaussian(R) 03 program. It is based on the the Gaussian(R) 98 system (copyright 19 98, Gaussian, Inc.),

。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。

上面这一部分是关于版权的说明，它的出现表明程序开始运行；

Gaussian, Inc. Carnegie Office Park, Building 6, Pittsburgh, PA 15106 USA

。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。

Cite this work as: Gaussian 03, Revision B.04, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E.

Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

这一部分内容是在用高斯作研究的文章中必须要引用的，在很多文献中都可以看到。据说高斯公司每年都有专人负责这方面的打假工作。

Gaussian 03: x86-Win32-G03RevB.04 2-Jun-2003 01-Apr-2004 这是所用程序的版本号；

```
%Chk=b3lypopt
 %mem=65MW
 Default route:    MaxDisk=10GB
 -------------------------------------
 # opt b3lyp/6-31g(d) geom=connectivity
 -------------------------------------
 1/14=-1,18=20,26=3,38=1,57=2/1,3;
 2/9=110,17=6,18=5,40=1/2;
 3/5=1,6=6,7=1,11=2,16=1,25=1,30=1,74=-5/1,2,3;
 4//1;
 5/5=2,38=5/2;
 6/7=2,8=2,9=2,10=2,28=1/1;
 7//1,2,3,16;
 1/14=-1,18=20/3(1);
```

99//99;

○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○

b3lyp 6-31g(d) opt

-----------------

Symbolic Z-matrix:

Charge =    0 Multiplicity = 1

C

O                          1      B1

C                          1      B2          2      A1

○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○

上面这部分是工作的具体设置和要求。

%Chk=b3lypopt，Chk 表示检查点文件（在因意外计算终止后要继续计算，显示分子轨道等方面必须要有，所以推荐在每次计算中使用该命令保存检查点文件。注意检查点文件保存与否不影响计算）。b3lypopt 表明检查点文件以该名字被保存。如不命名，则检查点文件不被保存，计算结束后自动消失。%mem=65MW，通过这个命令来设置内存。在这个例子中设定的内存为 65MW×8=520MW（1MW 等于 8 兆）。所能设置的内存等于物理内存—操作系统运行所需内存—要运行的其他软件所需内存。Default route: MaxDisk=10GB 表明所允许使用的硬盘空间是 10G。同样也要根据程序所在分区的具体情况来设定。超出实际情况的设定是无效的。设定途径：运行高斯（就是点击高斯图标）；点击 File，在 preferences 里可以设定硬盘空间。也可以在高斯文件夹里打开文件设定硬盘空间。

# opt b3lyp/6-31g(d) geom=connectivity opt 表明是进行优化计算，b3lyp/6-31g(d)表明用 b3lyp 方法和 6-31g(d)基组。最后面这一项是在使用 Gview 构建高斯输入文件时自动生成的，表示各原子连接情况。可以没有，对计算无影响。b3lyp 6-31g(d) opt 这一部分是自己输入的关于计算内容的提示信息。有无对计算无影响，但作为提示信息，它的存

在还是有必要的，而且对以后重新复习该计算时有帮助。

Charge = 0 Multiplicity = 1 表明所计算的体系是中性的，电荷为零；自旋多重度为 1。关于判定自旋多重度的一般规则是：体系的单电子数加 1，对于过渡金属配合物和金属等这一规则不适用，因为它们电子的排布方式是不唯一的。但对于我们所算的光致变色体系是适用的。过渡金属配合物的多重度可根据磁性来确定。

```
C
O                    1    B1
C                    1    B2        2    A1
```

这是体系的坐标输入，这种输入表明采用的是矩阵输入。还有一种输入方式是直角坐标输入。在现在的 GO3 版本中，如果是进行优化计算，在计算效率上没有区别（因为都要转化为程序内自己设定的坐标形式后才进行优化计算）。不过对于对称性比较高的分子，用矩阵输入比较容易保持对称性。可以用 OPT=Z-matrix 强制要求程序以矩阵形式进行优化计算。我们所算的光致变色体系没有很好的对称性，所以在这个方面不必花太多心思。

Standard orientation:

---------------------------------------------------------------------

| Center Number | Atomic Number | Atomic Type | Coordinates (Angstroms) X | Y | Z |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 35 | 0 | -5.624468 | 0.619065 | 0.101877 |
| 2 | 16 | 0 | 3.513624 | -4.911160 | -0.440263 |
| 3 | 8 | 0 | 0.810685 | 1.135322 | -1.668476 |
| 4 | 7 | 0 | 2.529166 | 1.584746 | -0.074011 |

| 5 | 7 | 0 | 2.856066 | 1.017187 | 1.167681 |
|---|---|---|---|---|---|
| 6 | 7 | 0 | 0.416514 | -2.646709 | -0.105241 |
| 7 | 7 | 0 | 1.644994 | -3.155566 | -0.076243 |
| 8 | 7 | 0 | 0.941973 | -5.409542 | -0.596755 |
| 9 | 6 | 0 | 2.354328 | 3.590260 | -1.450531 |

这部分所表示的是体系的标准方位（Standard orientation），是程序内部根据输入的分子坐标为提高优化效率而生成的。因此在优化时坐标的输入方式（直角坐标或内坐标）和优化效率的关系不大。标准方位（Standard orientation）的原点是分子内核电荷的中心。

Raffenetti 2 integral format.

Two-electron integral symmetry is turned on.

441 basis functions, 871 primitive gaussians, 441 cartesian basis functions

109 alpha electrons 109 beta electrons

"basis functions"（441 是基函的数目）的大小决定计算量的大小。也就是说 basis functions 越大，完成计算所需的时间就越长。

SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -4014.37592643 A.U. after 16 cycles

Convg = 0.9897D-08 -V/T = 2.0068

S**2 = 0.0000

第一行：表示所计算的能量值，单位是 Hrtree（=627.5kJ/mol），16 表示这个方程迭带了 16 次后得到能量值；

第二行：Convg 表示收敛标准，-V/T 其实就是位力定理的表达式，值为 2 表示这个结果是比较合理的。

第三行：S**2 表示自旋污染情况，当这个值比较大时就必须要消去自旋污染。这种情况在 HF 计算时有时出现。DFT 和 MP 方法由于考虑电子相关，这种情况要少见些。

Mulliken atomic charges:

1

1 Br -0.123663

2 S -0.298639

3 O -0.500119

4 N -0.444897

5 N -0.445929

6 N -0.279692

Mulliken 电荷分布，是利用布局分析算电子布居，然后得到各原子上的电荷分布。从文献来看，常用 NBO 方法算出的电荷分布。原子电荷与电子密度不同，不是一个量子力学可观测的量，因而不能被第一性原则准确预测。

Dipole moment (field-independent basis, Debye):

X= 0.5027 Y= 0.3304 Z= 3.5012 Tot= 3.5526

Quadrupole moment (field-independent basis, Debye-Ang):

XX= -178.0927 YY= -162.7355 ZZ= -162.2298

XY= 23.0919 XZ= 11.5643 YZ= 4.1335

Traceless Quadrupole moment (field-independent basis, Debye-Ang):

XX= -10.4067 YY= 4.9505 ZZ= 5.4562

这一部分给出了偶极矩、四极矩、八极矩等。偶极矩是能量对所加电场的一阶导。是分子电荷分布不对称性程度的量度。偶极矩越大，表明分子的正负电荷中心相距越远。偶极矩指向正电荷的方向。偶级矩被分解为 X，Y，Z 上的分量。X，Y，Z 表示是坐标系的三个轴。Tot= 3.5526 是分子的总偶极矩。但对大的分子，确定坐标体系及弄清各原子在坐标中的位置是一件比较烦琐的事。极化率也可以得到有关电子分布的信息。

YOU CAN LEAD A BOY TO COLLEGE....

BUT YOU CANNOT MAKE HIM THINK....

ELBERT HUBBARD

Job cpu time: 0 days 19 hours 9 minutes 35.0 seconds. File lengths (MBytes):

RWF= 134 Int= 0 D2E= 0 Chk= 20 Scr= 1 Normal termination of Gaussian 03 at Fri Apr 09 18:52:03 2004. 这是计算顺利完成的标志。本计算耗时 19 hours 9 minutes 35.0 seconds。

能量输出的解释

*************************************************

H -0.784 -0.554 0.

---------------------------------------------------------------------

Z-MATRIX (ANGSTROMS AND DEGREES)

CD Cent Atom N1 Length/X N2 Alpha/Y N3 Beta/Z J

---------------------------------------------------------------------

1 1 O 0 0.000000 0.000000 0.000000

2 2 H 0 0.784000 -0.554000 0.000000

3 3 H 0 -0.784000 -0.554000 0.000000

---------------------------------------------------------------------

Z-Matrix orientation:

---------------------------------------------------------------------

Center Atomic Atomic Coordinates (Angstroms)

Number Number Type X Y Z

---------------------------------------------------------------------

1 8 0 0.000000 0.000000 0.000000

2 1 0 0.784000 -0.554000 0.000000

3 1 0 -0.784000 -0.554000 0.000000

---------------------------------------------------------------------

Distance matrix (angstroms):

1 2 3

1 O 0.000000

2 H 0.959985 0.000000 （原子的核间距、键长）

3 H 0.959985 1.568000 0.000000

Interatomic angles:

H2-O1-H3=109.5074 （键角）

Stoichiometry H2O

Framework group C2V[C2(O),SGV(H2)]

Deg. of freedom 2

Full point group C2V NOp 4 （程序判定分子所属点群为C2V）

Largest Abelian subgroup C2V NOp 4

Largest concise Abelian subgroup C2 NOp 2

Standard orientation:

---------------------------------------------------------------------

Center Atomic Atomic Coordinates (Angstroms)

Number Number Type X Y Z

---------------------------------------------------------------------

1 8 0 0.000000 0.000000 0.110800

2 1 0 0.000000 0.784000 -0.443200

3 1 0 0.000000 -0.784000 -0.443200

---------------------------------------------------------------------

Rotational constants (GHZ): 919.8732484 407.9152949 282.5979854

Isotopes: O-16,H-1,H-1

Standard basis: STO-3G (5D, 7F)

There are 4 symmetry adapted basis functions of A1 symmetry.

There are 0 symmetry adapted basis functions of A2 symmetry.

There are 1 symmetry adapted basis functions of B1 symmetry.

There are 2 symmetry adapted basis functions of B2 symmetry.

Crude estimate of integral set expansion from redundant integrals=1.296.

Integral buffers will be 262144 words long. Raffenetti 1 integral format. Two-electron integral symmetry is turned on. 7 basis functions 21 primitive Gaussians 5 alpha electrons 5 beta electrons nuclear repulsion energy 9.1572402888 Hartrees. One-electron integrals computed using PRISM. NBasis= 7 RedAO= T NBF= 4 0 1 2

NBsUse= 7 1.00D-04 NBFU= 4 0 1 2. Projected INDO Guess. Initial guess orbital symmetries:

Occupied (A1) (A1) (B2) (A1) (B1)

Virtual (A1) (B2)

Warning! Cutoffs for single-point calculations used. Requested convergence on RMS density matrix=1.00D-04 within 64 cycles. Requested convergence on MAX density matrix=1.00D-02. Requested convergence on energy=5.00D-05. Keep R1 integrals in memory in canonical form, NReq= 406345. Convergence on energy, delta-E=3.98D-05

SCF Done: E(RHF) = -74.9606932329 A.U. after 4 cycles （分子总能量）

Convg = 0.3693D-03 -V/T = 2.0050 （Virial 常数）

S**2 = 0.0000

*************************************************************************

Population analysis using the SCF density.

*************************************************************************

Orbital Symmetries:

Occupied (A1) (A1) (B2) (A1) (B1) （MO 的对称性 — 所属C2v 群的不可约表示）

Virtual (A1) (B2)

The electronic state is 1-A1. （分子的基态光谱项为1A1）

Alpha occ. eigenvalues -- -20.23481 -1.26087 -0.62416 -0.44046 -0.38710（MO 能级）

Alpha virt. eigenvalues -- 0.59289 0.75406

Condensed to atoms (all electrons):

1 2 3

1 O 7.839428 0.266565 0.266565

2 H 0.266565 0.591542 -0.044385

3 H 0.266565 -0.044385 0.591542

Total atomic charges:

1

1 O -0.372558

2 H 0.186279 （Mulliken 布居分析给出的原子净电荷）

3 H 0.186279

Sum of Mulliken charges= 0.00000

Atomic charges with hydrogens summed into heavy atoms:

1

1 O 0.000000

2 H 0.000000

3 H 0.000000

Sum of Mulliken charges= 0.00000

Electronic spatial extent (au): <R**2>= 17.8523

Charge= 0.0000 electrons

Dipole moment (Debye):

X= 0.0000 Y= 0.0000 Z= -1.6887 Tot= 1.6887 （永久偶极矩及其分量）

Quadrupole moment (Debye-Ang):

XX= -6.0922 YY= -4.1956 ZZ= -5.4610 （四极矩）

XY= 0.0000 XZ= 0.0000 YZ= 0.0000

Octapole moment (Debye-Ang**2):

XXX= 0.0000 YYY= 0.0000 ZZZ= -0.1750 XYY= 0.0000

XXY= 0.0000 XXZ= -0.0058 XZZ= 0.0000 YZZ= 0.0000 （八极矩）

YYZ= -0.5891 XYZ= 0.0000

Hexadecapole moment (Debye-Ang**3):

XXXX= -3.2295 YYYY= -6.5600 ZZZZ= -4.7118 XXXY= 0.0000

XXXZ= 0.0000 YYYX= 0.0000 YYYZ= 0.0000 ZZZX= 0.0000 （十二极矩）

ZZZY= 0.0000 XXYY= -1.8140 XXZZ= -1.3520 YYZZ= -1.7004

XXYZ= 0.0000 YYXZ= 0.0000 ZZXY= 0.0000

N-N= 9.157240288768D+00 E-N=-1.969268663071D+02 KE= 7.458422698861D+01

Symmetry A1 KE= 6.662704811097D+01

Symmetry A2 KE= 0.000000000000D+00

Symmetry B1 KE= 5.057462452019D+00

Symmetry B2 KE= 2.899716425620D+00

1|1|UNPC-UNK|SP|RHF|STO-3G|H2O1|PCUSER|06-Dec-2001|0||# RHF/STO-3G||Wa

ter Energy||0,1|O,0,0.,0.,0.|H,0,0.784,-0.554,0.|H,0,-0.784,-0.554,0.|

|Version=x86-Win32-G98RevA.9|State=1-A1|HF=-74.9606932|RMSD=3.693e-004（光谱项和总能量）

|Dipole=0.,-0.664381,0.|PG=C02V [C2(O1),SGV(H2)]||@

Job cpu time: 0 days 0 hours 0 minutes 30.0 seconds.

File lengths (MBytes): RWF= 10 Int= 0 D2E= 0 Chk= 5 Scr= 1

Normal termination of Gaussian 98.

# 第九章 优化计算

## 9.1 优化目的

对分子性质的研究是从优化而不是单点能计算开始的，这一点要牢记。这是因为我们认为在自然情况下分子主要以能量最低的形式存在。只有能量最低的构型才能具有代表性，其性质才能代表所研究体系的性质。在建模过程中，我们无法保证所建立的模型有最低的能量，所以所有研究工作的起点都是构型优化，要将所建立的模型优化到一个能量的极小点上。只有找到合理的能够代表所研究体系的构型，才能保证其后所得到的研究结果有意义。

## 9.2 高斯中所用到的一些术语的介绍

### 9.2.1 势能面

在不解体的前提下，分子可以有很多个可能的构型，每个构型都有一个能量值，所有这些可能的结构所对应的能量值的图形表示就是一个势能面，势能面描述的是分子结构和其能量之间的关系，以能量和坐标作图。根据分子中的原子数和相互作用形式，有可能是二维的，也有可能是多维的。势能面上的每一个点对应一个具有一定能量的结构。能量最低的点叫全局最小点，局域最小点是在势能面上某一区域内能量最小的点，一般对应着可能存在的异构体。鞍点是势能面上在一个方向有极大值而在其他方向上有极小值的点，通常对应的都是过渡态。优化的目的就是找到势能面上的最小点，因为这个点所对应的构型能量最低，是最稳定的。

### 9.2.2 确定最小值

构型优化就是找体系的最小点或鞍点。能量的一阶导（也就是梯度，注意在数学中，一阶导表示着函数的变化趋势，一阶导为零就表明找到了极值点，这是确定最小值的数

学基础）是零，这表明在这个点上的力也是零（因为梯度的负值是力）。我们把势能面上这样的点称为静态点（也就是上面所说的极小点）。所有成功的优化都会找到一个静态点，虽然有时找到的静态点并不是想要的静态点。

程序从输入的分子构型开始沿势能面进行优化计算，其目的是要找到一个梯度为零的点。计算过程中，程序根据上一个点的能量和梯度来确定下一步计算的方向和步幅。梯度其实就是我们所说的斜率，表示从当前点开始能量下降最快的方向。以这种方式，程序始终沿能量下降最快的方向进行计算，直至找到梯度为零的点。而梯度为零表明能量已是最小，所以这个点就是我们所要找的具有最小能量的结构。很多程序还可以计算能量的二阶导，所以很多和能量的二阶导相关的性质（如频率计算）也可以得到。

### 9.2.3 收敛标准

优化计算不能无限制地进行下去，判定是否可以结束优化计算的判据就是我们现在所要了解的收敛标准。需要特别强调的是这个标准规定的是两个 SCF 计算结果间的差距，当计算出的这两个能量值的差落在程序默认的标准之内时，程序就认为收敛达到，优化结束。而单点能计算中也有一个收敛标准，这个收敛标准是用于判定 SCF 计算是否完成。SCF 计算是一个迭代过程，假定一个解，带入到方程中，求出一个解，再将这个解带入到方程中，如此循环，直到两次解的差落在程序默认的范围之内，SCF 计算完成。

在这里强调这二者区别的原因是：优化是高斯计算中最易出错的地方，有时 OPT=TIGHT 可以帮助我们解决这个问题，所以我们要注意这个命令和 SCF=TIGHE 的区别。

四个收敛标准：（真正的 0 难以达到，程序给出了 4 个判断标准）

| Item | Value | Threshold | Converged? |
|---|---|---|---|
| Maximum Force | 0.001037 | 0.000450 | NO |
| RMS Force | 0.000182 | 0.000300 | YES |
| Maximum Displacement | 0.116214 | 0.001800 | NO |
| RMS Displacement | 0.016263 | 0.001200 | NO |

Maximum Force：力的收敛标准是 0.00045；RMS Force：力的均方根的收敛标准 0.0003

Maximum Displacement 位移的收敛标准，0.0018

RMS Displacement 位移均方根的收敛标准 0.0012。

在优化过程中，有时会出现只有前两项收敛（YES 表示已收敛，NO 表示不收敛），这种结果是可以接受的。这是因为高斯程序默认：当计算所得的力已比收敛指标小两个数量极时，即使 Displacement 值仍大于收敛指标，也认为整个计算已收敛。这种情况对大分子（具有较平缓的势能面）比较常见。

### 9.2.4 基本输入格式和输出解释

Example 3.1 Ethylene Optimiazation

#T RHF/6-31G(d) Opt Test　　　　Opt 表示进行优化计算。Test 表示不存档。

Ethylene Geometry Optimization

```
 0 1
 C
 C 1 CC
 H 1 CH 2 HCC
 H 1 CH 2 HCC 3 180.
 H 2 CH 1 HCC 3 180.
 H 2 CH 1 HCC 4 180.
      Variables:
 CC=1.31
 CH=1.07
 HCC=121.5
```

输出解释

GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad

优化计算的分隔符

Berny optimization.

Internal Forces: Max 0.173679522 RMS 0.052518600

Search for a local minimum.（优化目的是寻找极小值，对于过渡态是寻找鞍点）

Step number 1 out of a maximum of 197 （197 表示程序将对构型进行 197 次优化，注意这是程序默认要计算的次数，优化计算有可能提前完成也有可能在默认的次数内不能完成计算。如是后者，通常是用 Gview 打开输出文件，这时所得的结构对应着输出文件中第 197 次计算的结果，在这个结构的基础上再接着进行优化计算；1 表示这是第一次优化计算）。

| Variable | Old X | -DE/DX | Delta X (Linear) | Delta X (Quad) | Delta X (Total) | New X |
|---|---|---|---|---|---|---|
| R1 | 3.57961 | -0.00491 | 0.00000 | -0.04257 | -0.04257 | 3.53704 |
| R2 | 3.15269 | -0.01865 | 0.00000 | -0.04830 | -0.04830 | 3.10439 |
| R3 | 2.35834 | -0.01475 | 0.00000 | -0.02338 | -0.02338 | 2.33496 |

Old X 结构旧的变量值， New X 优化计算对于该位置要达到的新的变量值。

| Item | Value | Threshold | Converged? |
|---|---|---|---|
| Maximum Force | 0.173680 | 0.000450 | NO |
| RMS Force | 0.052519 | 0.000300 | NO |
| Maximum Displacement | 0.302996 | 0.001800 | NO |
| RMS Displacement | 0.089161 | 0.001200 | NO |

四个收敛标准，NO 表示还未收敛。YES 表示已收敛。在这一项输出之后给出计算所得的分子结构参数。然后是一个单点能计算，该计算会给该结构的能量（以 Hartree 为单

位）。收敛后会有以下的输出。

| Item | Value | Threshold | Converged? |
|---|---|---|---|
| Maximum Force | 0.000022 | 0.000450 | YES |
| RMS Force | 0.000003 | 0.000300 | YES |
| Maximum Displacement | 0.001476 | 0.001800 | YES |
| RMS Displacement | 0.000307 | 0.001200 | YES |

Predicted change in Energy=-3.918833D-09

Optimization completed.　　表示优化结束

Stationary point found.

以下输出是以内坐标形式给出优化好的结构。从中可得到需要的参数（键长，键角和二面角）。

Optimized Parameters (Angstroms and Degrees)

```
! Name  Definition          Value       Derivative Info.        !
--------------------------------------------------------------------------------
!  R1      R(1,23)                  1.8726              -DE/DX  =
0.0               !
!  R2      R(2,26)                  1.6244              -DE/DX  =
0.0               !
!  R3      R(3,15)                  1.2297              -DE/DX  =
0.0               !
!  R4      R(4,5)                   1.4038              -DE/DX  =
0.0               !
```

。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。

。。。。

以直角坐标表示的最终优化结构

Standard orientation:

| Center Number | Atomic Number | Atomic Type | Coordinates (Angstroms) X | Y | Z |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 35 | 0 | -5.624468 | 0.619069 | 0.101877 |
| 2 | 16 | 0 | 3.513621 | -4.911162 | -0.440263 |
| 3 | 8 | 0 | 0.810686 | 1.135321 | -1.668476 |
| 4 | 7 | 0 | 2.529167 | 1.584744 | -0.074011 |
| 5 | 7 | 0 | 2.856067 | 1.017185 | 1.167681 |
| 6 | 7 | 0 | 0.416512 | -2.646709 | -0.105241 |

剩下的输出的部分是优化结构的布局分析(用 POP=FULL 命令会有详细的输出)、分子轨道、原子电荷和偶级矩。

## 9.3 高斯中自带的练习（通常都在 example 文件夹和 exercise 文件夹中）

Example 3.2，研究取代基对键长的影响。确定过渡态结构. Example 3.3 寻找过渡态。有三种方法：OPT=TS 方法，自己设定过渡态的结构，然后优化到该结构。这个方法比较难，因为合理的确定过渡态的结构是一件非常有挑战性的工作，要求对研究体系的变化很熟悉。这样才能合理地设定过渡态的键长、键角等参数。计算过程中常会因负本征值的数目大于一而报错（要求只有一个），导致计算无法继续下去，解决办法是在命令行中加 NOENGIN（参见 OPT 关键词说明）；OPT=QST2，一种比较“傻瓜化”的算法，只要知道反应物和产物的结构按所给例子的格式输入，程序就会自动寻找过渡态，本例即是用此法寻找过渡态。这种方法的缺点是找不到你所设想的过渡态。

# opt=qst2 ub3lyp/6-31g(d) geom=connectivity　　　命令行，用 opt=qst2 方法

H3CO --> H2COH Reactants　　　第一个分子的说明行

0 2　　　第一个分子的电荷和自旋多重度说明

C

O　　　1　　　1.48000000　　　第一个分子的分子结构输入

。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。

H3CO --> H2COH Reactants　　　第二个分子的说明行

0 2　　　第二个分子的电荷和自旋多重度说明

C

O　　　1　　　1.48000000　　　第二个分子的分子结构输入

OPT=QST3 方法，有三个分子输入：反应物结构、过渡态结构和产物结构，本方法可以通过输入的过渡态结构来限定优化的方向，需要计算者的参与。输入方法同 OPT=QST2。

注意优化后的结构一定要做频率计算，这样才能确定找到的态是什么。因为过渡态结构有一个负的频率值，而基态无负的频率值。过渡态结构优化的输出和基态优化的输出类似。

当优化遇阻时常用的解决办法：

（1）看所给的初始构型是否合理，这是初学者最易犯的错误。解决办法：检查初始构型的空间构型，然后先用半经验方法或小基组（如 STO-3G）优化，然后再用大基组优化。

（2）一般的问题用（1）的方法就可以解决，如还不行可以用 OPT 命令增大循环次数，减少步长和提高收敛精度来解决。注意 L999 报错其实不是错误，而只是在程序默认的次数内未完成优化任务，用 OPT=MAXCYCLE 命令增大循环次数即可解决这类报

错。

（3）对于过渡态优化，由于分子构型需要手动调整，所以更难给出合理的初始构型，通常在命令行里加 OPT=CALCFC，该命令意思是在优化前先进行一个频率计算以获得用于指明优化方向的力常数。这个方法也可用于基态难以完成的优化。对于基态的优化，还可用 OPT=READFC 命令来获得力常数，前提是在低一级别的计算水平上作了频率计算，且保留了检查点文件。

（4）OPT=CALCALL，最无奈的办法，而且极耗时，对于我们所要处理的四五十个原子的体系，用单机进行这样的计算太费时间了，已不具有任何实际的意义。这个命令的意思是在每一步优化前都要做一个频率计算获得指明下一步计算的力常数。

（5）当计算因外因（如停电等）意外中止时，如果保留有检查点文件可用 RESTART 命令继续这个计算，用 geom=allcheck 命令后，分子的电荷、多重度和结构说明部分都不需要，如果是用 geom=check 命令，则需要有电荷和多重度的说明。详细格式如下：

```
%chk=E:\G03W\Scratch\optqst3tang.chk
%mem=100MW
%nproc=1
%rwf=e:\1,2gb,e:\2,2gb,e:\3,2gb,-1
# opt=(qst3,restart,noeigen) rb3lyp/6-31g(d) nosymm guess=read geom=allcheck
```



# 第十章 频率计算

## 10.1 目的

（1）红外和拉曼光谱能量计算和优化计算用了理想的观点，忽视了分子体系内的振动。而事实上，分子中的核始终处于运动中。在平衡情况下，这种振动是有规律的，也是可以预测的。我们可以通过特征振动来确认分子的结构。高斯可以计算处于基态和激发态的分子的振动光谱（谱线的位置和强度）。分子的频率取决与能量对核位置的二阶导。HF DFT MP 和 CASSCF 方法可以进行分析二阶导，还有一些方法也可以进行数值二阶导。注意：分析二阶导的计算是不能 RESTART 的，也就是说上面那四种方法在计算频率时如果因意外终止计算，就只能重算。此外，高斯还可以预测其他和能量二阶导及高阶导相关的性质（如极化率和超极化率，取决于能量对电场的二阶导，自动包括在 HF 计算中）。

（2）对难进行优化的力常数的计算；力常数是能量对坐标的导数。从数学的角度我们知道导数显示着函数的变化趋势（可以根据导数值确定函数在某个范围内是变大还是变小）。优化的目的是寻找对应能量最低的构型。所以对难进行的优化我们可以通过提供力常数值来指引优化的方向，使优化能够顺利完成。

（3）确认所优化构型的性质，频率计算结果中所得结构无虚频表明所得结构是具有极小值的构型，一个虚频表明优化得到的是过渡态，两个以上的虚频表明优化所得到的是高阶鞍点，就以我们目前的计算来看，只关心前两个。

（4）计算零点能和热能（用于对总能量的矫正）以及其他的如熵和函等热力学性质。据说这些热力学性质是用正则系综理想气体展开求解得到，在高斯的白皮书中有介绍。

## 10.2 输入格式和结果解释

10.2.1 输入格式

在命令行中添加 FREQ 关键词即可。其他部分与前面介绍的相同。

#T RHF/6-31G(D) Freq Test

注意：频率计算只能在优化好的结构上进行，只能使用与优化方法同样的方法来做频率计算。上面这个练习就是在 RHF/6-31G(D 方法优化好的结构上进行的频率计算。需要注意的是频率计算会产生很大的临时交换数据，所以对于大的分子有时会因为程序默认的 RWF 空间不够而报错（主要是看报错时 RWF 文件的大小，如到 2G，则表明出错可能是由 RWF 空间不够引起的）这时可用以下命令增大 RWF 空间

%rwf=e:\1,2gb,e:\2,2gb,e:\3,2gb,-1

这个命令的意思是在 e 盘下建立四个 RWF 文件，前三个的容量大小均为 2G，名字分别为 1.2.3。最后-1 表示 e 盘下所剩的可用空间为第四个 RWF 的空间。不过高斯对单个 RWF 文件的大小有限制，所以第四个 RWF 的空间也应该不超过 2G 才对。如果将 e 改为 F，则表示在 F 盘下建立一个 RWF 文件。这样我们就可以在不同的分区下建立 RWF 文件了。

1.2.2 输出的解释

```
                    52                    53                    54
                     A                     A                     A
 Frequencies --   776.8162              822.8023              840.2458
 Red. masses --     2.3453                4.5204                1.3146
 Frc consts  --     0.8338                1.8031                0.5468
 IR Inten    --    21.0835               22.4745                3.8452
 Atom AN      X      Y      Z        X      Y      Z        X      Y
Z
   1   6   -0.03  -0.05  -0.03    -0.05  -0.03  -0.02     0.01   0.00   0.01
```

52，53和54 表示是计算出的第几个频率值，本例中就是第52个频率值，第53个频率值和第54个频率值。

A 表示对称性，Frequencies 表示的是计算的频率值，由于计算方法自身的误差造成计算结果和实验值之间有差距。通常通过矫正因子来矫正这种偏差。方法不同，矫正因子不同。矫正因子是由特定的体系来确定的，所以在算我们自己的分子时，即使是作了矫正，和实验值还是会有一定差距。

IR Inten 红外强度，应该是用于确定峰高的。和Frequencies确定峰位结合在一起，就可以得到红外谱图。

Atom AN X Y Z 这是对应第52个振动时分子所处的坐标。其用途是和分子的Standard orientation相比较，确定分子的振动方向，通过相应坐标的数值变化来实现这一点。如有Gview，可通过它观看分子的振动模式，清楚，直观，很好。

还有一个重要的作用是消去虚频。我们说过任何一个优化计算都需要频率计算来证实所优化的结构是合理的，也就是说基态和激发态无虚频，过渡态有一个虚频。如果频率计算的结果与上不符，表明计算结果不合理，就要消去虚频。消虚频的方法很多，有OPT=TIGHT，SCF=TIGHT或增加积分格点等，此外还有一种方式就是调节分子结构，就是将虚频所对应的结构和分子的Standard orientation加在一起除以2以调整分子结构，具体解决方法的还是要自己试，没有万能的方法，只有对症下药。

热化学

据说热化学性质是根据正则系综理想气体展开得到的。在大话西游论坛上看到过这样一种说法：气相下计算的能量（SCF 能量）是在真空状态下计算的体系的能量，而热化学性质是在 298.15K 一个大气压下条件下计算得到。

所有频率计算都包含有体系的热化学分析。默认是在 298.15K 一个大气压下条件下计算得到。对每一种元素都使用含量最高的同位素。下面是热化学的输出部分

- Thermochemistry -

-------------------

Temperature 298.150 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm. 计算的具体条件：温度，气压

Atom 1 has atomic number 35 and mass 78.91834 计算所用元素的确切质量

Atom 2 has atomic number 16 and mass 31.97207

Atom 3 has atomic number 8 and mass 15.99491

。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。。

可以通过参数 ReadIsotopes（见 Freq 关键词，矫正因子可以加也可以不加）根据自己的具体需要设定计算条件

Zero-point correction= 0.318636 (Hartree/Particle) 零点能

Thermal correction to Energy= 0.342790

Thermal correction to Enthalpy= 0.343734

Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.260712

Sum of electronic and zero-point Energies= -4014.081556

Sum of electronic and thermal Energies= -4014.057402

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -4014.056458

Sum of electronic and thermal Free Energies= -4014.139480

零点能是对分子的电子能量的矫正，表明了在 0K 温度下的分子的振动能量对电子能量的影响。当比较 OK 时的热动力学性质时，零点能需要被加到总能量中。同频率计算一样，零点能也需要根据所用的算法采用不同的因子进行矫正。可用 ReadIsotopes 命令实现。据说优化所得的能量是在真空下进行的，所以有必要进行零点能矫正。在较高的温度下预测体系能量时，要给总能加上内能项。内能包括特定温度下的平动能、转动能和振动能，这些因素都受到具体条件的影响。注意计算内能时已把零点能考虑进去了。

不要重复计算。在考虑内能对总能的影响时，要用 Readlsotopes 命令指定矫正因子，否则就要自己手动处理，很麻烦。因为内能中只有零点能需要矫正，如果自己动手，就需要将内能各项分开，算好后再加合到一起。而用命令，程序自动就把一切做好了。

| | E (Thermal) | CV | S |
|---|---|---|---|
| | KCal/Mol | Cal/Mol-Kelvin | Cal/Mol-Kelvin |
| Total | 215.104 | 90.314 | 174.735 |
| Electronic | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Translational | 0.889 | 2.981 | 44.059 |
| Rotational | 0.889 | 2.981 | 37.244 |
| Vibrational | 213.326 | 84.353 | 93.432 |
| | 内能 | 恒容热容 | 熵 |

现在来看几个公式：

$E_0=E_{elec}+ZPE$　表示零 K 时体系的能量等于 $E_{elec}$（就是优化计算中所得的 SCF 能量）和零点能之和。

$E= E_0+ E_{vib}+ E_{rot}+ E_{transl}= E_0+ E\ (Thermal)$

表示在某一特定温度和压力下体系的能量等于零 K 时体系的能量加上内能值。

$H=E+RT$　表示在某一特定温度和压力下体系的焓等于在这一条件下的能量和 RT 之和。

$G=H-TS$　表示在某一特定温度和压力下体系的自由能等于在这一条件下的焓和TS的差。S 表示熵

以上所有的输出值无特殊说明外都以 HARTREE 为单位。

极化率和超极化率

频率计算还可以计算极化率和超极化率张量

极化率输出：在偶极矩输出后，频率输出前。

Exact polarizability: 388.371 -33.283 323.010    26.433    -6.254 106.235

Approx polarizability: 535.170 -75.810 524.524    52.244 -23.993 164.499

Approx polarizability是用SUM-OVER-STATE（态求和）扰动方法算出的，这是一个比较老的方法，只有在较老的文献中才能找到。

用#P可以得到更多的关于二者的输出信息。

张量以lower triangular（tetrahedral）format，expressed here in the standard orientaiton。

确认静态点也就是说优化结束并不意味着计算的结束。在量化计算中，优化和频率计算是不可分割的。有优化计算，就必须要有一个频率计算来确认优化计算的结果是否对：无虚频的是最小点，对应的是基态或激发态的结构；有虚频的是一阶鞍点，对应的是过渡态的结构。这一点一定要牢记。如果有虚频的话，频率输出部分的第一个频率值就是负值。如果第一个值不是负值，则表明无虚频。有虚频只是表明我们找到了一个连接两个极小值（如反应物和产物）的结构，但是否是我们所想要的过渡态结构，还需要验证，这种情况通常出现在用QST2方法寻找过渡态，这种方法无需人的参与，程序自动找，所以有可能出现程序找到的过渡态与所设想的过渡态不一致的情况，用TS 或QST3方法是不会出现这种情况的，因为要优化的过渡态结构是我们指定的。

Gview 在此时是非常有帮助的，我们可以通过它来可视化计算所得的结构，并和预期的结构作比较。此外，IRC 计算也可帮助我们确定所找到的过渡态到底对应什么样反应物和产物。

下面列出了需要描述稳定点时必须考虑的问题

| 目的 | 虚频数 | 显示 | 应该 |
|---|---|---|---|
| 寻找极小值 | 0 个 | 是极小值 | 比较其他异构体，得到最小值 |
| 寻找极小值 | 1 个 | 不是极小值 | 继续寻找，尝试改变对称性，或按虚频的 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| | | | 振动模式修正分子结构 |
| 寻找过渡态 | 0 个 | 是极小值 | 尝试 Opt=QST2 或 QST3 寻找过渡态 |
| 寻找过渡态 | 1 个 | 是过渡态 | 判断其是否与反应物，产物相关 |
| 寻找过渡态 | 多个 | 是高阶鞍点，不是连接两点的过渡态 | 尝试 QST2，或者检查虚频对应的振动模式，其中之一可能是指向反应物和产物，在该点的过渡态方向下修正分子，重新计算 |

所谓按虚频的振动模式修正分子结构是指：将虚频所对应的结构和分子的 Standard orientation 比较作适当修改，如加在一起除以 2 以调整分子结构，具体解决方法的还是要自己试，没有万能的方法，只有对症下药。



# 第十一章　单点能计算（SP Calculation）

## 11.1　简要介绍

单点能计算是指在给定的构型上计算分子的能量和相关性质（包括电荷密度，偶极矩和分子轨道）。所谓的单点是指这个计算分子势能面上一个点上进行的（势能面对应着该分子所有可能构型的集合；点对应着其中一个可能的构型）。能量计算结果的正确与否由分子构型的合理性程度来决定的。所以能量计算也是在优化好的结构上进行的。同频率计算一样，一般的出错都是由于内存不够或 RWF 文件空间不够引起的。级别越高的算法对内存和 REF 文件空间的要求就越高。

单点能计算可适用于各种级别的计算。其算法的设置和结果的解释和我们作为示例给出的模板是类似的。能量计算时量化计算中最基本的一步，如 OPT 计算中 SCF 计算就是一个能量计算，这其实也是为什么《Explorer Chemistry with Electronic Structure Methods》中首先介绍能量计算的原因。与频率计算不同，单点能计算可以在一个用低的方法优化的构型上用一个高的方法来算能量。

## 11.2　能量计算的格式和输出解释

### 11.2.1 能量计算的格式

chk=pm3 表明检查点文件名字为 pm3（无此项也可计算，只是不保存检查点文件而已）。

%mem=52MW 表明在该计算中指定的内存为 52 MW*8M=496M（1MW=8M），如不限定则使用程序默认的内存值 48M。

%nproc=1　　表明使用了一个处理器，对于单机版来说：此项无用（主要是针对有多个处理器使用，需要注意高斯程序也分为很多版本，我们使用的是单机版）。

# pm3　路径行。表明在 pm3 水平上进行能量计算（SP 可加也可不加，如无任何工作类型的限制，高斯默认进行能量计算。如想在其他水平上进行能量计算，用该关键词代换 pm3 即可）。

pm3 opt　工作的标题，其有无对计算无影响。只是一个提示以便于以后查询。

0 1　0 表示计算的体系是中性的；1 表示自旋多重度为 1（一般来说等于自旋多重度体系中的单电子数加一，注意有可能出现体系的电子是偶数但电子分布是单占据的，金属配合物易出现这种情况）。

C　　　这部分是分子结构的说明部分，是用内坐标来说明的（也可用直角坐标说明）。

B 表示键长（B1 表示与第一个原子成的键，余次类推）；A 表示键角（A1 表示 C 与第一个 C 和第二个 O 所成的角度）；D 表示二面角（D1 表示 C 与第一个 C，第二个 O 和第三个 C 所成的二面角）。

O 1 B1

C 1 B2 2 A1

C 3 B3 1 A2 2 D1

C 4 B4 3 A3 1 D2

路径行中常使用的一些命令 Pop=Reg　显示能量最高的五个占据轨道和能量最低的五个空轨道。用 Pop=FULL 命令显示所有轨道。Units　指定所使用的单位（默认使用原子单位）。SCF=TIGHT 对波函数使用更严格的收敛标准。通常在默认收敛条件下，波函不收敛时。

### 11.2.2　输出说明

输出结果的说明可看前言部分相关介绍。在更高级别的能量计算中，能量部分的输出以从低到高的部分进行的。最后一个能量值是我们在这个级别上计算所要得到的能量值。

以下是有关与分子轨道的介绍：

Molecular Orbital Coefficients

| | | (A)--O | (A)--O | (A)--O | (A)--O | (A)--V |
|---|---|---|---|---|---|---|
| EIGENVALUES -- | | -0.23813 | -0.22429 | -0.21261 | -0.20884 | -0.06724 |
| 1 1 | Br 1S | 0.00000 | -0.00001 | 0.00001 | 0.00002 | 0.00024 |
| 2 | 2S | -0.00001 | 0.00004 | -0.00010 | -0.00013 | -0.00154 |
| 3 | 3S | 0.00004 | -0.00005 | 0.00012 | 0.00012 | 0.00175 |
| 4 | 4S | -0.00001 | -0.00008 | 0.00019 | 0.00033 | 0.00344 |
| 5 | 5S | -0.00062 | 0.00076 | -0.00059 | 0.00042 | -0.00134 |
| 6 | 6S | 0.00198 | -0.00247 | 0.00107 | -0.00188 | -0.00827 |
| 7 | 7PX | 0.00955 | 0.00094 | 0.00017 | -0.00415 | 0.00440 |

（1）程序默认的是不显示这些信息，只有在用了 Pop=Reg 或 Pop=FULL 命令，这些内容才能被显示出来。所以如果想做轨道分析，就必须加上上面的命令。

（2）括号里的 A 表示的是轨道的对称性。

（3）括号后面的 O表示的是占据轨道，V 表示的是空轨道。最后一个占据轨道就是我们通常所说的 HOMO 轨道，第一个空轨道就是我们通常所说的 LUMO 轨道。LUMO 轨道的能量为负表示易得到电子，有较强的反应活性，对于亲电反应，反应活性中心是分子轨道中电荷较大的部分（可参看结构化学书关于前线轨道部分的介绍）。

（4）EIGENVALUES 这一行对应的是轨道的能量值，以 HARTREE 为单位。

（5）在能量值下面给出的是分子轨道中每个原子的各个原子轨道对分子轨道所做的贡献（因为分子轨道是原子轨道线性偶合成的），大小可由数值看出，数值越大，该原子轨道对分子轨道所做的贡献就越大。由此可看出分子轨道的主要成分。

除了可以得到轨道信息外，还可以得到分子的能量，电荷分布和偶极矩。在单点能计算中，除了可以获得以上信息外，还可以通过添加 NMR 关键词计算分子的核磁性质。

#T RHF/6-31G(d) NMR Test　　　#T 表示以程序默认的简洁方式输出 NMR 表示计算核

磁

Methane NMR @ B3LYP/6-31G(d) Geometry　关于任务的解释，可有可无

0,1

C

H,1,R

H,1,R,2,109.471221

H,1,R,2,109.471221,3,120.,0

H,1,R,2,109.471221,3,-120.,0

Variables:

R=1.09349799

Variables:表示下面的量是变量。有时为进行部分优化或 SCAN 计算，可用 constant （格式类同 Variables），在它下面的量全为常量，在计算过程中这些值不变。输出中出现 GIAO 部分的内容即是我们所要算的核磁性质（按原子顺序给出）。

Isotropic 后的值就是该原子的核磁数据。（可以用 Gview 显示计算的结果）

GIAO Magnetic shielding tensor (ppm)

1 C Isotropic = 199.0522 Anisotropy = 0.0000

实验的核磁数据是在 TMS 作基准的基础上得到的。因此计算结果要与实验值作比较的话，也必须要计算 TMS 的核磁数据。要算出分子的核磁数据和 TMS 的核磁数据的差值，这个值和实验值才具有可比性。单位是 ppm。

### 11.2.3 SCF 稳定性分析原理

分子结构对应波函，波函的本征值是能量；如在 SCF 方程的解中还有对应能量更低的波函，则表明这个波函是不稳定的（也就表明分子本身是不稳定的，这样的分子在自然情况下不可能大量存在，也就不具有代表性），这样在这个波函基础上所进行的任何

有关分子性质的计算都是无效的。对于未知的体系，SCF 稳定性是必须要做的。用 DFT 方法做的计算也需要做 SCF 稳定性分析。SCF 稳定性分析通过能量计算和比较寻找是否存在比当前状态能量更低的分子状态。关键词有：Stable。程序在默认情况下通过放松对分子的限制（如由闭壳层改为开壳层及改变轨道对称性等）来计算这些状态下的能量，看能否能找到一个更低的能量。

Stable=OPT 这一选项设定，当发现不稳定的时候，对新的状态进行优化。这种做法一般是不推荐的，因为所得到的新的状态的几何形态接近原来的几何构型。Stable 优化与构型优化的区别：Stable 优化的是波函，它确保所找的波函是波函空间的最小值。而构型优化找的是势能面（在分子不解体情况下所有可能构型所对应的能量组成的面）上的最小值。

本例中首先计算闭壳层的单重态的氧分子。很显然，闭壳层单重态的氧分子不应该是稳定的。在输出文件中，我们可以找到这样的句子：

The wavefuction has an RHF --> UHF instability。

这表明存在一个 UHF 的状态，其能量要比当前状态低。出现这种情况时一般有以下这几种可能：①在单重态情况下能量最低的状态不是闭壳层的；②还存在有更低能量的三重态；③所计算的状态不是能量最低点，可能是过渡态。

对氧分子在三重态情况下重新计算，也进行稳定性验证，可以看到如下的句子

The wavefunction is stable under the perturbations considered。

对臭氧分子稳定性的测试。臭氧分子是单重态的，但有不一般的电子结构。采用 RHF Stable=Opt 可以发现一个 RHF-->UHF 的不稳定性，在所得到的 UHF 状态下进行稳定性检验，采用 UHF Stable=Opt，发现体系仍然不稳定。

The wavefunction has an inernal instability

再在此基础上进行的优化，体系又回到了 RHF 的状态。这时，就需要在进行 SCF 前的构性初始电子状态猜测上进行改动，使用 Guess=Mix，在初始猜测中混合 HOMO 和 LUMO 轨道，从而消除空间对称性，然后进行的 UHF Guess=Mix Stable 表明得到了稳

定的结构。确定电子状态还可以采用 Guess=Alter 详见 Gaussian User's Reference

最后需要强调：HF 方法用小基组找到波函不稳定的可能性大的多，因为有时可能是自旋污染的结果，忽略电子相关也会导致这种情况的出现。所以同样的分子用大基组，DFT 或考虑电子相关效应的 MP 方法也许就不会出现波函不稳定的情况。但是对于未知分子，即使是在用了以上那些方法时，SCF 稳定性分析还是很有必要的。



# 第十二章　选择合适的理论模型

## 12.1 简要介绍

在上一章我们了解了基组，现在我们来学习理论方面的知识一也就是常用的计算方法。本章的例子和练习将详细比较各种方法的优缺点。在最后部分还将讨论各种方法所需的 CPU、内存和磁盘空间。

### 12.1.1 半经验方法

特点是用来自实验的数据简化薛定谔方程的求解计算。这使得它可以计算比较大的体系，而且对于适用的体系，可以达到比较好的结果。缺点是不具有普适性，因为它的参数来自特殊的体系，所以它的计算只能对这一类体系保证准确性。半经验方法有很多，如 AM1，PM3 和 MNDO 等。

半经验方法常用在以下方面：①对于很大的分子，只有半经验方法才具有实际的计算意义。②常作为高精度计算的第一步，用以获得后续计算的初始结构。这一点非常重要，很多朋友的报错就是因为一开始就用大的基组进行优化而导致优化速度特别慢甚至优化不下去。这是因为高斯是将输入的分子结构转换为薛定谔方程并进行求解，此外高斯有自己的输入标准，我们认为很好的构型在高斯程序看来也许不是好的，因此一定要循序渐进的从小基组到大基组，否则反而会欲速则不达。③一般来说，半经验方法适用于简单的有机分子。④可以用于获得定性的信息，如分子轨道、电荷及简正模式。

### 12.1.2　电子相关和后 SCF 方法

就如我们在书中所见的，HF 方法为许多体系的计算提供了一个合理的模型。不过 HF 方法也有局限性：未能充分的考虑电子相关，特别是瞬时的电子相关作用。所以对这类作用很明显的体系，HF 方法不能给出很好的描述。为了解决这个问题，在 HF 基础上又发展出了很多考虑电子相关的算法：MP 微扰理论（包括 MPn n=2.3.4.5）；二次相

关能（包括 QCISD，QCISD（T）和 QCISD（TQ））；偶合簇方法（CCD，CCSD 和 CCSD（T））；Brueckner Double 能（包括 BD，BD（T）和 BD（TQ））。这些方法在计算精度上有所提高，但同时计算耗费也大大增加了。这就要求我们对所要达到的目标和所能采用的算法要有清楚了解以避免盲目求大算法的错误。以上方法中常用的是 MP2，MP4，QCISD 和 QCISD（T）。

### 12.1.3 偶合簇方法和二次相关方法

这些方法的计算精度比 MP4 要高，对 MP4 不能处理的体系用他们来做，通常都可得到比较好的结果。当然计算耗费同时也增大了。

例 6.4 文件 e6_04 臭氧分子的优化

这个范例说明了 MPn 方法与偶合簇方法和二次相关方法在描述臭氧体系上的差异。在电子结构领域中，臭氧的优化是著名的问题（三个 O 上的孤电子对使得电子相关作用很强，用一般的电子相关方法根本就无法准确地描述它），在偶合簇和 QCI 出现之前，一直没有得到精确的描述。下表列出一些方法的优化结果

| | MP2 | QCISD | QCISD(T) | 实验 |
|---|---|---|---|---|
| R(O-O) | 1.307 | 1.311 | 1.298 | 1.272 |
| A(O-O-O) | 113.2 | 114.6 | 116.7 | 116.8 |

一般所说的精确结构，指键长与实验值的差距在 0.01-0.01 埃之内，键角差距在 1~2 度。在本例中，只有 QCISD(T)能够提供精确的结构数据。

### 12.1.4 密度泛函方法

密度泛函方法是近来才发展起来的一种方法，也包含了对电子相关的处理。时间耗费比 HF 方法略大，但精度要高得多。与传统电子相关方法相比（MP2），精度不差多少，但计算时间要少得多。DFT 方法通过电子密度的泛函计算电子相关。通过把电子能量分成动能，电子—核相互作用，库仑排斥和说明剩余电子相互作用的交换相关项这几部分进行分别计算。DFT 方法分为传统泛函和混合泛函。传统泛函有局域交换相关泛函（仅涉及到电子自旋密度）和梯度相关泛函（涉及到电子自旋密度和它们的梯度）。前者有

Slater，Xalpha 和 VWN 方法，后者有 BLYP。混合泛函是将交换函数定义为 H-F，局域和梯度矫正相关项的线性偶合，最著名的有 B3LYP 和 B3PW91。

## 12.2 资源使用

越是精确的计算，就越需要大的资源，就越昂贵。一般的，体系的大小用总基组函数数量(N)表示，也有的方法取决于占据轨道和非占据轨道的基组函数数量(O 和 V)。

下表列出不同方法理论上的资源消耗(N4=N^4)

| | 正常的 | | | 实际消耗 | |
|---|---|---|---|---|---|
| | CPU | 内存 | 磁盘 | CPU | 磁盘 |
| 传统 SCF | N4 | N2 | N4 | N3.5 | N3.5 |
| 直接 SCF | N4 | N2 | - | N2.7 | N2 |
| MP2 能量 | | | | | |
| 传统 | ON4 | N2 | N4 | ON4 | N4 |
| 直接 | ON4 | OVN | - | O2N3 | N2 |
| 半直接 | ON4 | N2 | VN2 | O2N3 | VN2 |
| MP2 梯度 | | | | | |
| 传统 | ON4 | N2 | N4 | ON4 | N4 |
| 直接 | ON4 | N3 | - | O2N3 | N2 |
| 半直接 | ON4 | N2 | N3 | O2N3 | N3 |
| MP4 , | O3V4 | N2 | N4 | O3V4 | N4 |
| QCISD(T) | | | | | |
| 全 CI（CPU） | ((O+V)!/O!V!)2 | | | | |

对于小的体系，其计算成本差别是不大的，只有处理大的体系时，其差别才显现出来。

## 12.3 高斯自带的练习

Eample 6.1 文件 e6_01 TPP 的分子轨道

本例对四苯基卟啉(TPP)用 AM1 进行处理，分析其分子轨道，最高占据轨道，最低空轨道。注意原书中对分子轨道特点和构成的分析，这有助于加深对分子特性的理解。但同时希望注意他们仅是 H-F 方程解的数学函数的对应表示形式，这些图象并不对应真实的物理情景。换句话说如果用其他的轨道描述（数学函数）也有可能解出同样的能量，但此时对应的轨道形状就不一样了。之所以用一种方式只是为了使用和解释的方便。

Eample 6.2 文件 e6_02 HF 二聚体

这个例子的目的是告诉我们半经验算法的局限性：对于未很好参数化的体系，氢键和过渡态结构，半经验的结果是很差的。

下表列出 AM1，PM3，HF/6-31+G(d)和 MP2/6-311++G(2d，2p)优化的构型。

| | AM1 | PM3 | HF | MP2 |
|---|---|---|---|---|
| R(H-F) | 0.83 | 0.94 | 0.92 | 0.92 |
| R(H4-F2) | 2.09 | 1.74 | 1.88 | 1.84 |
| R(F-F) | 2.87 | 2.65 | 2.79 | 2.76 |
| A(F-H4-F) | 159.3 | 159.8 | 168.3 | 170.6 |
| A(H3-F-F) | 143.8 | 143.1 | 117.7 | 111.8 |

所有的半经验方法都远离高精度计算得到的结果，特别是键角的差距很大，AM1 方法的键长也有很大差距。注意 HF 方法得到的结果与 MP2 方法很相近。从 PM3 得到的结构为初始，用 HF 方法用了 20 步才得到结果，说明半经验方法不一定是 HF 方法好的初始结构。通常我们都要求用半经验方法得到一个初始构型，然后再用大的方法进行优化。但对于半经验算法不适用的体系如何得到一个较好的初始结构呢？原理是一样的：先用小的方法算。只是此时小的方法不是半经验方法，而是 HF 方法（如 HF/STO-3G）或 DFT 方法（用 STO-3G 基组）。

Eample 6.3 文件 e6_03 HF 键能

在这个练习中我们计算一个弱相互作用很重要的体系：氟化氢（氟中有两对孤电子对，这是其弱相互作用在体系能量中很重要的原因，HF 方法不能很好地描述这种相互作用，因为它对电子相关采取了平均处理，没有很好地考虑瞬时和局部电子相关，而氟化氢中氟的两对孤电子对位于外层，电子间的相互作用比较强，所以得用后 SCF 方法处理）。我们在前面检验过其键长。在这里，我们采用 HF 以及后 SCF 方法计算其键能，方法是氟化氢的能量键去氢原子和氟原子的能量之和。结果如下

| | |
|---|---|
| HF/STO-3G | 73.9 |
| HF | 97.9 |
| MP2 | 144.9 |
| MP3 | 137.9 |
| MP4(SDTQ) | 141.8 |
| QCISD | 138.8 |
| QCISD(T) | 140.6 |
| 实验值 | 141.2 |

没有表明基组的采用的是 6-311++G(3df，2pd)。

通过比较可以看出，HF 方法的结果与实验值有很大的差距，而后 SCF 方法要好的多。要注意后 SCF 方法在计算时是极耗内存的，如果这种类型的计算报错，首先要尝试增大内存和 RWF 文件空间，看是否能解决问题。MP2 方法的计算精度与密度泛函方法相当，有时还要好些，但计算耗费要大得多。在 MPn 方法中 MP4 也常用。MP2 不能很好描述的体系用 MP4 有时可以得到较好的结果。

Eample 6.5 文件 e6_05a (HF)，e6_05b (SVWN)，e6_05c (SVWN5)，e6_05d (BLYP)，e6_05e (B3LYP)，e6_05f (B3PW91)，e6_05g (MP2)二氧化碳的结构和原子化能。

这个练习比较了 HF 方法、DFT 方法和 MP2 的计算结果，说明了 DFT 方法在计算

方面的优势。由于电子相关的影响，原子化能一般很难得到精确结果，Hartree-Fock 方法一般是不适用的。本例采用不同的密度泛函方法计算二氧化碳的原子化能。原子化能的计算方法是三个原子的能量之和，减去二氧化碳能量和零点能之和。结果如下

| | R(C-O) | D0(kcal/mol) | dE |
|---|---|---|---|
| HF | 1.143 | 234.7 | 147.2 |
| SVWN | 1.171 | 472.1 | -90.2 |
| SVWN5 | 1.172 | 464.2 | -82.3 |
| BLYP | 1.183 | 392.8 | -10.9 |
| B3LYP | 1.169 | 377.8 | 4.1 |
| B3PW91 | 1.180 | 391.0 | 0.9 |
| MP2 | 1.162 | 378.8 | 3.1 |
| 实验 | 1.162 | 381.9 | |

上述计算采用的基组是 6-31G(d)基组。键长的结果基本上都是好的，但不同方法得到的原子化能的差距很大，其中两个混合泛函方法得到最好的结果。由混合泛函和 MP2 方法得到的结果都是很精确的，其中 B3PW91 方法得到了最佳结果。

Eample 6.6 文件 e6_06 F3-结构和频率

本例采用 D95V+(d)基组，不同密度泛函方法优化 F3-，分析频率。

| | R | 对称伸缩 | 弯曲 | 不对称伸缩 |
|---|---|---|---|---|
| HF | 1.646 | 501 | 315 | 522i |
| SVWN5 | 1.706 | 448 | 278 | 524 |
| BLYP | 1.777 | 390 | 255 | 477 |
| B3LYP | 1.728 | 425 | 268 | 441 |
| MP2 | 1.733 | 392 | 251 | 699 |
| 实验 | | 440+-10 | 260+-10 | 535+-20 |

DFT 和 MP2 方法得到的结构相似，而 HF 方法在结构和频率两方面的结果都很糟糕。本例中，SVWN5 泛函得到的频率分析结果是最接近实验值的。

Exercise 6.1 文件 6_01a (AM1)，6_01b (PM3)，6_01c (HF) 丁烷-异丁烷异构化能采用 AM1，PM3，HF/6-31G(d)方法计算丁烷-异丁烷异构化能。结果如下

| AM1 | PM3 | HF/6-31G(d) | MP2/6-31G(d) | 实验 |
|---|---|---|---|---|
| +1.76 | -0.47 | -0.63 | -2.02 | -1.64 |

AM1 方法甚至连正确的符号都没有给出。

Exercise 6.2 文件 6_02a (半经验)，6_02b (HF)正丁烷的旋转势垒。

结果如下：

| AM1 | PM3 | HF/6-31G(d) | 实验 |
|---|---|---|---|
| 1.53 | 1.67 | 3.65 | ~3.4 |

HF 方法已经能够得到很好的结果

Exercise 6.3 文件 6_03，6_03x 马来醛的优化

PM3 和 HF 方法的几何优化结果都与实验值有很大差距，注意特别是内氢键的键长差距明显。MP2 方法得到了相当精确的结构。采用 B3LYP/6-31G(d)也能够得到与 MP2 同样精确的结果。

Exercise 6.4 文件 6_04 FOOF 的优化

历史上，对于 FOOF 结构的优化曾被认为是对成功的理论模型的挑战，它有着不同寻常的长的 OF 键，代表着很弱的相互作用。甚至 MP2 方法的结果都很不好，对其进行的 CCSD 方法或 QCI 方法是必须的。

B3LYP/6-31G(d)方法与 CCSD 方法的结果是相似的。

Exercise 6.5 文件 6_05a，6_05b 乙醛和环氧乙烷的异构化能。

所有的结果都表明乙醛有低的能量，包含电子相关的方法都得到了较好的异构化能数值，其中，MP2 方法比一些等级高的方法结果好。但增大计算的基组，MP2 方法反而得不到更好的结果。

高级 Exercise 6.6 文件 6_06a ~ 6_06e 杂原子取代乙烯自由基的自旋极化率。所有优化结果都很相似，但对于自旋极化率，HF 和 MP2 方法得到的结果与实验值都有很大差距，而 B3LYP 和 QCISD 方法则有比较好的结果。

高级 Exercise 6.7 文件 6_07a~c M+F3-的结构和频率。HF 方法得到很差的结果，MP2 得到的结构要好些，但得到的频率分析结果远离实验值。对于 Cs，K，所有 DFT 方法都得到相似的结构，所得的频率要低于实验数据。B3LYP 得到的结果是最好的。

高级 Exercise 6.8 文件 6_08 超精细偶合常数本例计算 HNCN 自由基的超精细偶合常数，来考察不同理论模型对核出电子自旋的影响，关键词 Density=Current。比 QCISD 等级低的方法得到的结果都与 QCISD 方法的结果有很大差距。

高级 Exercise 6.9 文件 6_09 氯原子取代臭氧



$Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$

计算反应的焓变方法是将反应式右边的焓的和减去左边的焓的和。结果是，没有合适的方法得到精确的结果，有的方法能够得到一些好的生成焓的结果，但最终结果都不令人满意。这样的体系需要更精确的方法。

**扼要归纳一下的话就是如下几条：**

1. 通过看文献或请教做计算的专业人士确定可以使用的基组；

2. 进行试算，看哪一种计算的结果和试验数据吻合得最好；

3. 根据计算的效果确定所要使用的基组。当然选定的基组所可能产生的计算量应该是你的机子所能承受的。量化计算对计算机配置的要求是比较高的，什么样的机子就决定了你的结果能达到什么样的精度。理论方法越高，对计算机的要求就越高；基组越大，对计算机的要求也越高，当然，由于精度的提高，如果分析的好，发到好杂志的可能性也越高。



# 第十三章 高精度能量模型

## 13.1 高精度能量模型简介

前两章中，我们讨论了不同理论方法和基组的计算精度，也讨论了各自的优缺点，本章讨论得到非常精确结果的方法。这通常是用于能量计算。高精度模型的建立，能够使关于能量的计算精度达到 2kcal/mol 的差距。一般的，达到这样的精度需要一个庞大的 QCISD(T)计算，甚至对于小分子的处理，其运算量也是惊人的。因此，如果机子的配置不够（如单机），那用这种算法报错的原因很可能是由于内存不够和 RWF 文件空间不够引起的。G2，CBS-4，CBS-Q 方法是包括了一系列采用特别方法处理的计算的组合，可以提供更为精确的结果。

### 13.1.1 主要应用的领域

高精度能量模型多用于以下领域：原子化能、电子亲和势、离子化能和质子亲和能等多种化学范畴内常用的能量计算。

原子化能：原子化能是分子与组成分子的原子的能量差，如对于 PH2，其原子化能为 E(P)+2(EH())-R(PH2)。

电子亲和势：指体系增加一个电子后能量的变化，计算方法为中性分子和其阴离子的能量差。

离子化能： 离子化能指体系减少一个电子的能量的变化，计算方法为中性分子和其阳离子的能量差距。

质子亲和能：质子亲和能为体系增加一个质子后的能量变化，计算方法为分子与在其基础上增加一个质子的体系的能量差距。

### 13.1.2 理论模型

理论模型一般采用上面的热力学数据和试验值的差来评价模型的优劣。

(1) G2 分子基(Molecule Set)方法和缺陷及对缺陷的解释

G2 分子基是在 55 个原子化能，38 个离子化能，25 个电子亲和势和 7 和质子亲和能的基础上发展的。

这个分子基有很多优点，使得其能够得到精确的热力学结果，其优点如下：①热力学数据一般是很难模拟的，误差产生于模型假设中的缺陷和实验值的测量误差。②该分子基包含了大量的原子。③该分子基包含了大量的特殊体系，如离子、开壳层体系等。

其缺点是：①其所处理的分子体系小，推广到大的体系时必须要小心。②不是所有的键型都支持的，比如不包括环状分子，没有 C-F 键；只能研究前两周期原子，推广到其他原子，如过渡金属可能会有问题。

不过需要指出的是，甚至对于一些一二周期原子的双原子分子该方法也不能全部得到精确结果。这一点本身很重要，因为从一小部分分子的某个热力学数据得到的理论模型在应用上必须小心。

(2) Gaussian-1 和 Gaussian-2 理论

Gaussian-1 和 Gaussian-2 方法是在优化好的结构上对能量进行修正。下面是 Gaussian-1 (G1)方法的处理步骤。

第一步：采用 HF/6-31G(d)产生初始的几何构型和频率分析得到零点能 ZPE，矫正因子 0.8929。

第二步：从上一步的优化结果开始，采用 MP2(Full)/6-31G(d)进行几何优化。所得几何构型用于后面的计算。

第三步：计算基态能量 Ebase，在上一步得到的几何结构上采用 MP4/6-311G(d，p) 计算。得到的数值在后面进一步矫正。

第四步：增加弥散函数，采用 MP4/6-311G+(d，p)计算基态能量，与上一个数值比较得到 dE+。

第五步：增加高级极化函数，采用 MP4/6-311G(2df，p)计算基态能量，与第三步的数值比较得到 dE2df。如果该数值为正，则设该项为零。

第六步：采用 QCISD(T)/6-311G(d，p)计算基态能量，差值为 Deqci。

第七步：矫正第六步的结果，dEHLC=-0.00019na + -0.00595nb，其中 na，nb 是处于 alpha 和 beta 自旋状态的电子的数目。

这样，就得到 G1 的能量

EG1 = Ebase + dE+ + dE2df + dEQCI + dEHLC + ZPE

这样得到的 EG1 和 QCISD(T)/6-311+G(2df，p)得到的结果近似，但速度要快得多。

Gaussian-2 (G2)方法的处理步骤为：在 G1 的基础上，增加处理步骤。

第八步：运行 MP2/6-311+G(3df，2p)能量计算

dEG2 = dE+2df - dE+ - dE2df + dE3d2p，将 G1 方法中的 2df 项进行修正，由于所需要的 MP2 计算可以在前面找到，最终的 dEG2 的计算可以表示为：dEG2 = E(8) - E(5，MP2) - E(4，MP2) + E(3，MP2)其中数字代表进行的步骤，后面的方法为该步骤中该理论的能量值。

第九步：将 G1 中的 dEHLC 修正，增加 0.00114nb，记为 dHLC。G2 能量为 EG2 = EG1 + dEG2 + dHLC

（3）完全基组方法(Complete Basis Set Motheds，CBS)

这个名字本身代表了对从热力学头算方法的最大误差来源—对基组的切断的修正。和 G2 理论一样，该方法的能量也是经过一系列的修正得到的。计算方法基于如下的原理：对总能量的连续的贡献随着微扰的等级升高而降低，比如对于氧分子体系解离能的计算，精确到 0.001Hartree，用 SCF 方法需要 6 个描述，而 MP2 方法需要 3 个，更高等级的微扰只需要 2 个。CBS 方法基于此而随着计算理论等级的增加采用较小的基组。CBS 方法采用成对中性轨道扩张的渐进收敛，从有限元基组外推建立完全基组 CBS 方法，一般包括大基组的 HF 计算、中等基组的 MP2 计算以及一个中等略低等级基组的高精度计算，见下表。

| | CBS-4 | CBS-Q |
|---|---|---|
| 几何优化 | HF/3-21G(d) | MP2/6-31G(d) |
| ZPE(校正因子) | HF/3-21G(d) (0.91671) | HF/6-31G (0.91844) |
| SCF 能量 | HF/6-311+G(3d2f，2df，p) | HF/6-311+G(3d2f，2df，2p) |
| 二级修正 | MP2/6-31+G | MP2/6-311+G(3d2f，2df，2p) |
| CBS 外推 | >=5 个构造 | >=10 |
| 高等级校正 | MP4(SDQ)/6-31G | MP4(SDQ)/6-31+G(d(f)，d，f)<br>QCISD(T)/6-31+G |
| 经验校正 | 单或双电子高等级校正<br>自旋校正 | 双电子高阶校正<br>自旋校正，对钠的核校正 |

CBS-4 比其他两个方法要便宜，另外的 CBS 方法是 CBS-APNO，更加精确也更加昂贵。

下面是这些方法和常用的 HF 方法 DFT 方法在精度上的比较。

The model chemistries in this table are arranged in ascending order of mean absolute deviation. The other columns give the standard deviation of the MAD and the absolute value of the maximum error with respect to experiment for each model chemistry.

This same data is plotted on the following page. The darkest portion of each bar indicates the MAD. The middle portion corresponds to the standard deviation; about two-thirds of the actual absolute deviations fall within the first two segments of the bar. The final lightest portion of each bar indicates the maximum absolute deviation from experiment for that model chemistry. (All values greater than 50 kcal-mol$^{-1}$ are truncated just beyond that level)

| Model Chemistry | MAD | Standard Deviation | Absolute Max. Error |
|---|---|---|---|
| CBS-Q | 1.0 | 0.8 | 3.8 |
| G2 | 1.2 | 0.9 | 5.1 |
| G2(MP2) | 1.5 | 1.2 | 6.2 |
| G1 | 1.6 | 1.4 | 9.2 |
| CBS-4 | 2.0 | 1.5 | 7.0 |
| B3LYP/6-311+G(3df,2df,2p) // B3LYP/6-31G(d) | 2.7 | 2.6 | 12.5 |
| B3LYP/6-311+G(2d,p) // B3LYP/6-311+G(2d,p) | 3.1 | 3.0 | 19.7 |
| B3LYP/6-311+G(2d,p) // B3LYP/6-31G(d) | 3.2 | 3.0 | 20.1 |
| B3LYP/6-311+G(2d,p) // HF/3-21G(d) | 3.2 | 3.0 | 21.2 |
| BLYP/6-31+G(d,p) // BLYP/6-31+G(d,p) | 3.9 | 3.2 | 15.2 |
| BLYP/6-311+G(2d,p) // BLYP/6-311+G(2d,p) | 3.9 | 3.2 | 15.9 |
| B3LYP/6-31+G(d,p) // B3LYP/6-31+G(d,p) | 3.9 | 4.2 | 23.8 |
| B3LYP/6-31+G(d,p) // B3LYP/6-31G(d) | 4.0 | 4.2 | 23.9 |
| B3LYP/6-31G(d) // B3LYP/6-31G(d) | 7.9 | 9.5 | 54.2 |
| B3LYP/6-31G(d) // HF/3-21G(d) | 8.0 | 9.4 | 54.2 |
| MP2/6-311+G(2d,p) // B3LYP/6-31G(d) | 8.9 | 7.8 | 39.2 |
| MP2/6-311+G(2d,p) // MP2/6-311+G(2d,p) | 8.9 | 7.8 | 39.2 |
| B3LYP/6-31G(d) // AM1 | 10.3 | 11.3 | 54.2 |
| MP2/6-31+G(d,p) // MP2/6-31+G(d,p) | 11.4 | 8.1 | 44.0 |
| MP2/6-31+G(d,p) // HF/6-31G(d) | 11.8 | 8.2 | 43.2 |
| PM3 // PM3 | 17.2 | 14.0 | 69.9 |
| SVWN5/6-311+G(2d,p) // SVWN5/6-311+G(2d,p) | 18.1 | 19.8 | 81.0 |
| AM1 // AM1 | 18.8 | 16.9 | 55.5 |
| SVWN/6-311+G(2d,p) // SVWN/6-311+G(2d,p) | 24.9 | 19.2 | 89.3 |
| HF/6-311+G(2d,p) // HF/6-31G(d) | 46.1 | 39.0 | 173.8 |
| HF/6-311+G(2d,p) // B3LYP/6-31G(d) | 46.6 | 40.5 | 174.6 |
| HF/6-31+G(d,p) // HF/6-31G(d) | 46.6 | 40.7 | 179.9 |
| HF/6-31+G(d,p) // HF/6-31+G(d,p) | 46.7 | 40.6 | 179.8 |
| HF/6-31+G(d,p) // AM1 | 49.4 | 45.1 | 206.1 |
| HF/6-31G(d) // HF/6-31G(d) | 51.0 | 41.2 | 184.2 |
| HF/6-31G(d) // AM1 | 54.2 | 45.1 | 207.2 |
| HF/3-21G(d) // HF/3-21G(d) | 59.4 | 50.1 | 215.1 |
| HF/STO-3G // HF/STO-3G | 93.3 | 66.3 | 313.9 |

### 13.1.3 理论模型的相对精确性

从研究角度来看,盲目地追求大的高精度的方法纯粹是对资源的浪费,达到自己的研究所需要的精度就可以了。正是从这个角度出发才有了下面这些算法的分析和比较。DFT 方法再一次由于包括了电子相关而在能量计算上占据了优势，此外，与上面所介绍高精度能量算法比较, DFT 方法的耗时也比较少。因此，在研究许可的情况下,我们可以用这些耗时较少的方法来代替那耗时的高精度能量算法。

通过对半经验(AM1)、HF 方法、MP(MP2)、DFT(B3LYP，SVWN)等理论方法的比较、统计，有如下结论：最精确的方法是 B3LYP/6-311+G(3df，2df，2p)//B3LYP/6-31G(d)。注意这种表示方法表明用后一种方法优化结构，用前一种方法计算能量及性质。这不是最昂贵的计算方法。一般的，由中等级理论进行优化，再进行高等级计算的方法比完全采用高等级方法的结果要好。采用高等级的计算，不能够为几何优化带来更为精确的结果。基组大小的增加对于几何优化不是必须的，只是对能量的精确描述上有必要。半经验方法与 Hartree-Fock 方法比较，其绝对平均误差要小，但最大误差要大，说明其经验值中包含了一些电子相关，但对于一些体系的处理明显不好，比如离子化能和质子化能的计算在 B3LYP 水平上进行的计算结果，在几何优化上有明显的优势。

这些结论显示：如果可能，使用 B3LYP/6-31G(d)进行几何构型和零点能计算，使用 B3LYP 的最大基组进行能量计算。



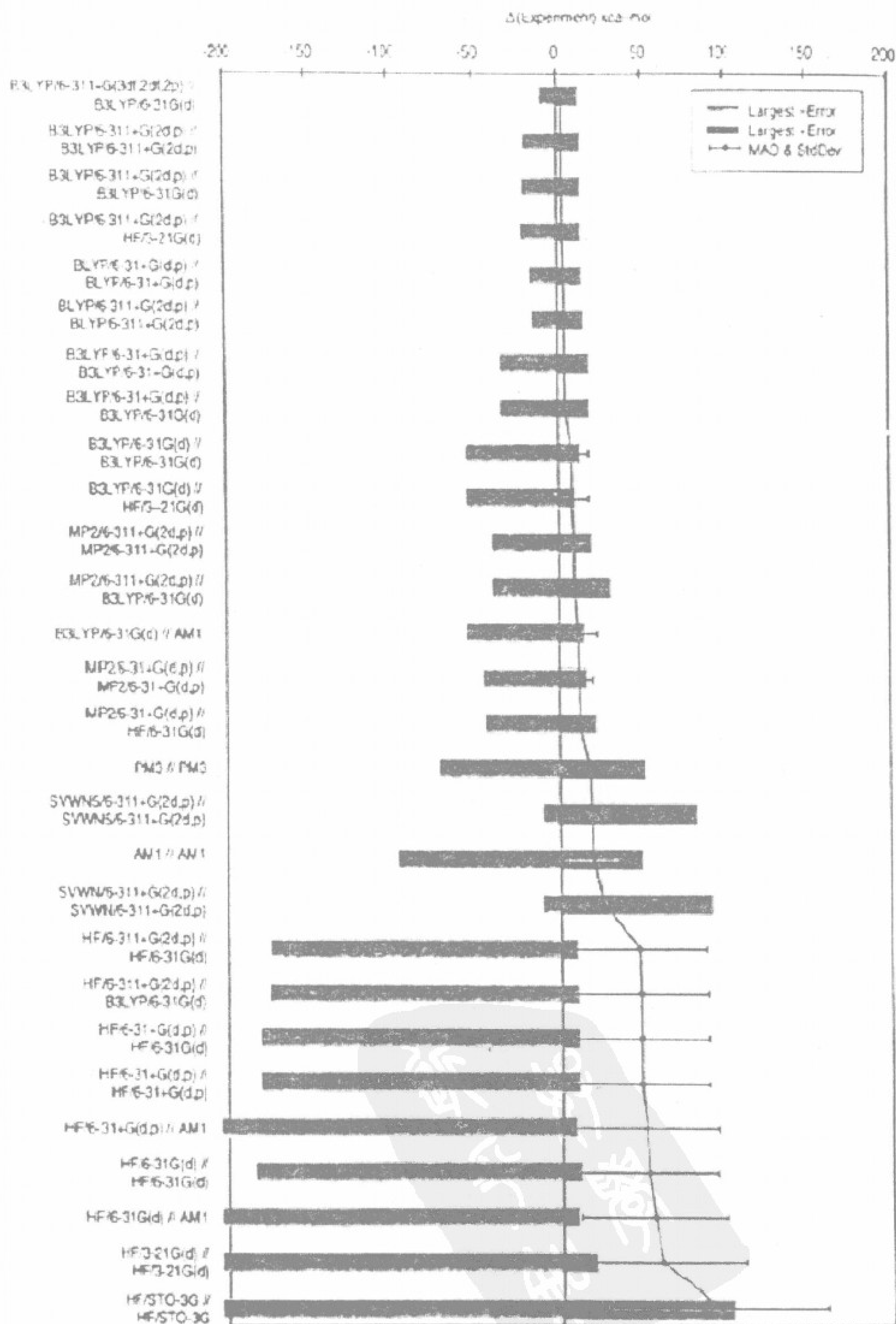
The entries in this first section of the table perform geometry optimizations and compute zero-point energy corrections and final total energy values with the same model chemistry.

The entries in the remaining sections of the table perform the final higher-level total energy calculation at a geometry optimized at a lower level of theory. Zero-point energy corrections were computed with the same model as the optimized geometry.

| Model Chemistry | MAD | StdDev | Largest Errors Positive | Largest Errors Negative |
|---|---|---|---|---|
| B3LYP/6-311+G(2d,p) // B3LYP/6-311+G(2d,p) | 3.1 | 3.0 | 13.6 | -19.7 |
| BLYP/6-311+G(2d,p) // BLYP/6-311+G(2d,p) | 3.9 | 3.2 | 14.3 | -15.9 |
| BLYP/6-31+G(d,p) // BLYP/6-31+G(d,p) | 3.9 | 3.2 | 15.2 | -15.2 |
| B3LYP/6-31+G(d,p) // B3LYP/6-31+G(d,p) | 3.9 | 4.2 | 17.6 | -33.8 |
| B3LYP/6-31G(d) // B3LYP/6-31G(d) | 7.9 | 9.5 | 12.2 | -54.2 |
| MP2/6-311+G(2d,p) // MP2/6-311+G(2d,p) | 8.9 | 7.8 | 18.3 | -39.2 |
| MP2/6-31+G(d,p) // MP2/6-31+G(d,p) | 11.4 | 8.1 | 15.6 | -44.0 |
| PM3 // PM3 | 17.2 | 14.0 | 49.6 | -69.9 |
| SVWN5/6-311+G(2d,p) // SVWN5/6-311+G(2d,p) | 18.1 | 19.8 | 81.0 | -10.1 |
| AM1 // AM1 | 18.8 | 16.9 | 47.8 | -95.5 |
| SVWN/6-311+G(2d,p) // SVWN/6-311+G(2d,p) | 24.9 | 19.2 | 89.3 | -10.4 |
| HF/6-31+G(d,p) // HF/6-31+G(d,p) | 46.7 | 40.6 | 10.1 | -179.8 |
| HF/6-31G(d) // HF/6-31G(d) | 51.0 | 41.2 | 11.5 | -184.2 |
| HF/3-21G(d) // HF/3-21G(d) | 58.4 | 50.1 | 19.5 | -215.2 |
| HF/STO-3G // HF/STO-3G | 93.3 | 66.3 | 101.3 | -313.9 |
| B3LYP/6-311+G(3df,2df,2p) // B3LYP/6-31G(d) | 2.7 | 2.6 | 12.5 | -9.3 |
| B3LYP/6-311+G(2d,p) // B3LYP/6-31G(d) | 3.2 | 3.0 | 13.6 | -20.1 |
| B3LYP/6-31+G(d,p) // B3LYP/6-31G(d) | 4.0 | 4.2 | 17.6 | -33.9 |
| MP2/6-311+G(2d,p) // B3LYP/6-31G(d) | 8.9 | 7.8 | 29.7 | -39.2 |
| HF/6-311+G(2d,p) // B3LYP/6-31G(d) | 46.6 | 40.5 | 9.1 | -174.6 |
| MP2/6-31+G(d,p) // HF/6-31G(d) | 11.8 | 8.2 | 20.9 | -43.2 |
| HF/6-311+G(2d,p) // HF/6-31G(d) | 46.1 | 40.0 | 8.8 | -173.8 |
| HF/6-31+G(d,p) // HF/6-31G(d) | 46.6 | 40.7 | 10.0 | -179.9 |
| B3LYP/6-311+G(2d,p) // HF/3-21G(d) | 3.2 | 3.0 | 13.8 | -21.2 |
| B3LYP/6-31G(d) // HF/3-21G(d) | 8.0 | 9.4 | 9.4 | -54.2 |
| B3LYP/6-31G(d) // AM1 | 10.5 | 11.3 | 14.7 | -54.2 |
| HF/6-31+G(d,p) // AM1 | 49.4 | 43.1 | 8.0 | -206.1 |
| HF/6-31G(d) // AM1 | 54.2 | 43.1 | 8.6 | -207.2 |

This same data is plotted in the chart on the following page. The mean absolute deviation and standard deviation are plotted as points with error bars, and the shaded blocks plot the largest positive and negative-magnitude errors.

一些研究者推荐使用 HF/6-31G(d)零点能和热力学矫正，对于一些大的体系，进行 HF 优化和频率分析，然后进行 B3LYP/6-31G(d)能量计算比使用 B3LYP/6-31G(d)要有效率.当 B3LYP/6-31G(d)太昂贵而无法进行优化和频率分析时，可以使用 HF/3-21G 进行优化和单点能及矫正.使用 AM1 进行优化的体系，进行 B3LYP 的单点能计算也能明显提高最终结果精度。


-200
-150
-100
-50
0
50
100
150
200
Largest -Error
Largest -Error
MAD & StdDev
B3LYP/6-311+G(3df,2df,2p) // B3LYP/6-31G(d)
B3LYP/6-311+G(2d,p) // B3LYP/6-311+G(2d,p)
B3LYP/6-311+G(2d,p) // B3LYP/6-31G(d)
B3LYP/6-311+G(2d,p) // HF/3-21G(d)
BLYP/6-31+G(d,p) // BLYP/6-31+G(d,p)
BLYP/6-311+G(2d,p) // BLYP/6-311+G(2d,p)
B3LYP/6-31+G(d,p) // B3LYP/6-31+G(d,p)
B3LYP/6-31+G(d,p) // B3LYP/6-31G(d)
B3LYP/6-31G(d) // B3LYP/6-31G(d)
B3LYP/6-31G(d) // HF/3-21G(d)
MP2/6-311+G(2d,p) // MP2/6-311+G(2d,p)
MP2/6-311+G(2d,p) // B3LYP/6-31G(d)
B3LYP/6-31G(d) // AM1
MP2/6-31+G(d,p) // MP2/6-31+G(d,p)
MP2/6-31+G(d,p) // HF/6-31G(d)
PM3 // PM3
SVWN5/6-311+G(2d,p) // SVWN5/6-311+G(2d,p)
AM1 // AM1
SVWN/6-311+G(2d,p) // SVWN/6-311+G(2d,p)
HF/6-311+G(2d,p) // HF/6-31G(d)
HF/6-311+G(2d,p) // B3LYP/6-31G(d)
HF/6-31+G(d,p) // HF/6-31G(d)
HF/6-31+G(d,p) // HF/6-31+G(d,p)
HF/6-31+G(d,p) // AM1
HF/6-31G(d) // HF/6-31G(d)
HF/6-31G(d) // AM1
HF/3-21G(d) // HF/3-21G(d)
HF/STO-3G // HF/STO-3G

## 13.2 高斯自带的练习

Example 7_01 PH2 的原子化能

采用 B3LYP/6-31G(d)优化几何构型，计算零点能(矫正因子 0.9804)，用 B3LYP/6-31+G(d，p)计算能量。得到的原子化能为 148.3kcal/mol，实验值为 144.7，误差 3.6kcal/mol。

电子亲和势

Example 7_02 PH2 的电子亲和势

电子亲和势指体系增加一个电子后能量的变化，计算方法为中性分子和其阴离子的能量差。同上例中计算方法得到的 PH2 电子亲和势为 1.24eV，实验值 1.26eV，误差 0.02eV，大约 0.5kcal/mol。

Example 7_03 PH2 的电子离子化能

离子化能指体系减少一个电子的能量的变化，计算方法为中性分子和其阳离子的能量差距。同上两例计算方法得到的离子化能为 9.95eV，实验值 9，82eV，误差-0.13eV 约-2.9kcal/mol。

Example 7_04 PH2 的电子质子亲和能

质子亲和能为体系增加一个质子后的能量变化，计算方法为分子与在其基础上增加一个质子的体系的能量差距。同上例计算方法得到的质子亲和能为 185.9kcal/mol，实验值为 187.1kcal/mol，差距 1.2kcal/mol。

Example 7_05 PH3 质子化能(PA)的 G2 计算结果如下

| 方法 | G1 | G2 | G2(MP2) | 实验 |
|---|---|---|---|---|
| PA | 186.10 | 186.14 | 186.80 | 187.1 |

CPU 682.4 829.1 607.5

其中 G2(MP2)方法是在 G2 基础上的更为廉价的方法。差距均在 2kcal/mol 以下。

下面是对三种方法的统计结果

| 方法 | 平均绝对误差 | 最大误差 |
|---|---|---|
| G1 | 1.53 | 7.4 |
| G2 | 1.21 | 4.4 |
| G2(MP2) | 1.58 | 6.3 |

G2 方法是最精确的，也是最昂贵的方法，G2(MP2)在三种方法中是较为经济而且结果也较好的。注意随体系的增加，G2 方法的特点就更为明显。

Example 7_06 PH3 质子化能的 CBS 计算结果如下

| 方法 | CBS-4 | CBS-Q | 实验 |
|---|---|---|---|
| PA | 189.25 | 186.24 | 187.1 |
| CPU | 256.7 | 708.7 | |

两个方法都得到很好的结果。当得到同样精度结果时，当然便宜的方法是好的。

下面是 CBS 和 G2 方法的统计结果

| 方法 | 绝对平均误差 | 最大误差 | 相对 CPU 时间 | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | PH3 | F2CO | SiF4 |
| CBS-4 | 1.98 | 7.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| G2(MP2) | 1.58 | 6.3 | 2.4 | 10.3 | 11.5 |
| CBS-Q | 1.01 | 3.8 | 2.8 | 8.4 | 12.7 |
| G2 | 1.21 | 4.4 | 3.2 | 25.9 | 59.1 |

能够达到误差小于 2kcal/mol 的精确标准，CBS-4 是最便宜的。CBS-Q 有比 G2 好的结果，同时也便宜很多。

Exercise 7_01a~d CBS-4 的热力学数据

计算水的四个热力学数据，在原子化能和电子亲和势方面有很精确的结果，其他两项也符合得很好。

Exercise 7_02a~c 臭氧的氯化解离

Exercise 6.9 中讨论过该反应，当时没有得到好的结果，下面是高精度计算的结果。

| | dH | CPU |
|---|---|---|
| G2 | -33.1 | 6172.3 |
| CBS-4 | -41.4 | 1109.4 |
| CBS-Q | -38.4 | 3384.4 |
| 实验 | -39.1 | |

很显然 CBS-Q 方法得到了很好的结果。



# 第十四章 研究化学反应和反应性

## 14.1 目的

本章讨论应用电子结构理论研究化学反应。主要包括①用前面所介绍过的方法优化出过渡态；②用反应路径分析方法分析所得的过渡态是否是我们想要的过渡态；③势能面扫描技术,可以帮助我们寻找过渡态(SCAN 关键词和 OPT 关键词)的初始构型,研究键长、键角和二面角在某一范围内的变化对整个体系能量的影响；④通过计算反应的活化能和反应热来判断反应的可行性。

## 14.2 常用的研究方法的介绍和高斯自带的练习

我们将从电子密度开始，然后回顾有关反应势垒的讨论，再讨论反应研究中的更复杂的技术，最后，通过对相应反应的计算，来研究未知体系的反应热。

### 14.2.1 预测电子密度

将电子密度或静电势可视化(可视化可以利用 GVIEW 做到)是研究一个分子体系的反应性的重要的第一步，因为体系中电子密度大或静电势大的部位往往是该体系的反应部位。在以正负电荷吸引为先导的反应(如亲电反应),尤其要注意这一点。

Example 8_01b 取代苯的电子密度

在有机化学中，亲电芳香取代反应的定位效应是已经被深入研究的课题。在这里，我们采用电子密度对这一现象进行研究。已经知道氯苯和硝基苯的硝化是基于同样的反应机理：苯环首先受 $NO_2^+$的攻击，产生各种异构体的阳离子异构体。当硝化完成后，产物分布如下。

| | 邻位 | 间位 | 对位 |
|---|---|---|---|
| 氯硝基苯 | 29% | 1% | 70% |

二硝基苯　　　7%　　　88%　　　1%

我们在这里检验间位和对位异构体的中间体。

分子采用 B3LYP/6-31G(d)进行优化，电子密度在 HF/6-31G(d)等级计算。将电子密度按照平行苯环平面的方向切片，得到不同厚度位置的电子密度图。间位的氯硝基苯和对位的二硝基苯的电子密度分布显示，其保留了有较大共振范围的电子结构，相反，另两个构型的电子密度分布显示其电子分布相对局域化，并且向苯环外的方向集中。

通过电子密度的图形，可以定性地理解电子密度和反应性的关系。在得到结论之前，检查这个体积的电子密度是必要的。关于这方面的进一步资料可以参见 Gaussian 出版的白皮书 Visualizing Results from Gaussian。

### 14.2.2 计算反应焓变

Example 8_02 水解反应

现在分析水解反应 $H+ + H_2O \text{-->} H_3O^+$

目的是计算标准反应焓变 dH298，其计算方法可以表示为

dH298 = dE298 + d(PV)

dE298 = dEe0 + d(dEe)298 + dEv0 + d(dEv)298 + dEr298 + dEt298

其中

dEe0：　　0K 时产物与反应物的能量差；

d(dEe)298：　　0K 到 298K 电子能量的变化。对于这个反应，这一项可以忽略；

dEv0：　　0K 时反应物和产物的零点能之差；

d(dEv)298：　　0K 到 298K 振动能量的变化；

dEr298：　　产物和反应物的旋转能之差；

dEt298：　　产物和反应物的平动能之差；

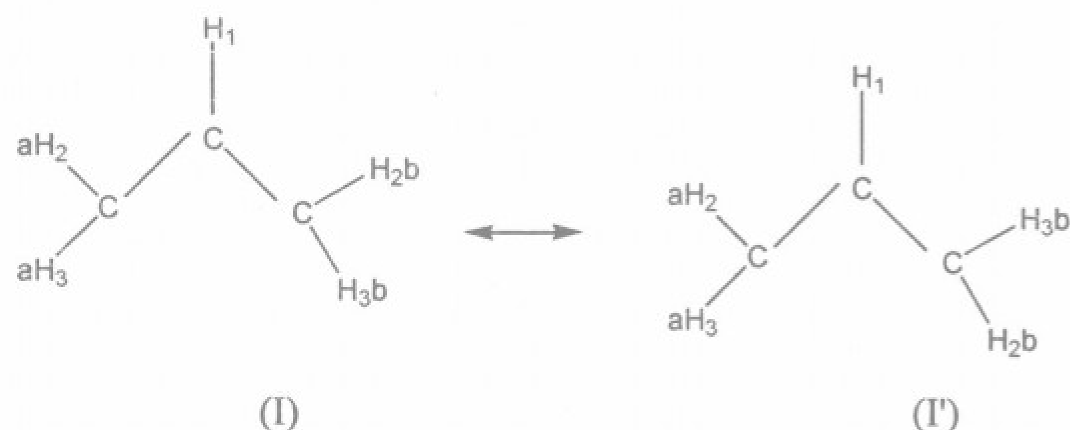
d(PV)：　　由于有一摩尔分子消失，PV=-RT。

dEe0 由单点能得到，本例采用的计算方法是 B3LYP/6-311+G(2df，2p)。其他的各

项都要考虑内能校正，通过频率分析得到。这样，所要做的工作就是进行优化，然后进行频率分析得到所需数值。采用 B3LYP/6-31G(d)就能够得到足够精确的结果。这里注意我们不用计算 $H^+$，由于没有电子，它的电子能量显然是 0；由于只有一个原子，其振动、转动能显然也是零，这样，其只有平动能，其值为 1.5RT = 0.889kcal/mol。(详见统计热力学)。最终计算得到 dH298=-163.3kcal。mol。实验值为-165.3+-1.8kcal/mol。两者符合得相当好。

### 14.2.3 研究势能面

对于势能面的研究对反应路径分析来讲，可能产生出人意料的好的结果。本节中，我们通过实例研究势能面的应用方法。考虑丙烯基正离子的旋转异构体的变化。




(I) (I')

曾经认为两个异构体之间的变化是通过一个具有 Cs 对称性的过渡态完成的，在该构型中，$H_2$b-C-$H_3$b 组成的平面垂直于碳原子平面。采用 HF/6-311++G(d，p)能够找到这样的过渡态，但是进一步的采用 MP2 和 QCISD 以及同样基组的研究却没有得到过渡态，而得到了极小值。这个新的具有 Cs 对称性的结构中，$H_1$ 迁移到了端位的碳原子上。这个新结构的能量比势能面中平衡结构的能量高 10kcal/mol。

这样就有了另一条反应路线：中间碳上的氢迁移到端位的碳原子上；新形成的甲基旋转；旋转后的甲基上的一个氢原子迁移回中间碳原子。在这个例子中，应用了 IRC 计算来确定过渡态的确是连接产物与反应物的。HF 方法的研究得到了假的过渡态，原因是，由于 HF 方法本身的限制，其计算的亚甲基旋转的势垒要低于氢原子迁移的势垒。

### 14.2.4 势能面扫描

势能面扫描可以研究一个区域内的势能面。一般的扫描都是由一系列的在不同结构上的单点能计算组成的。当进行势能面扫描时，要设置分子结构的变量，设置需要变化的结构的范围和步长。在 Gaussian 中，势能面扫描是自动进行的，下面是一个进行势能面扫描的算例。

```
#T UMP4/6-311+G(d，p) Scan Test

CH PES Scan

0 2

C

H 1 R

R 0.5 40 0.04
```

该算例要求一个对于 CH 的势能面扫描，所用的关键词是 scan，变量的设置格式是：名称 初始值 [点数 步长]。当只有一个参数时，变量在整个扫描中是不变的，当三个参数都设定时，变量将在一定范围内变化。当有多个变量时，所有的可能构型都要计算。所有等级的计算结果都在输出文件中列出，比如进行的 MP2 的势能面扫描也将列出 HF 方法的结果。根据得到的扫描结果，可以得到所要的势能面，通过它，可能得到极小值的可能位置。势能面扫描过程中不进行几何优化。

### 14.2.5 反应路径分析

前面我们提到，得到一个过渡态机构不能说明它就是连接产物和反应物的结构。分析其是不是所需过渡态的一个方法是分析虚频的简正振动状态。有时，对振动的分析也不能够确定。本节讨论更为精确的方法。

IRC 方法检验过渡态分子的趋势。计算从过渡态开始，根据能量降低的方向来寻找极小值，就是说，寻找过渡态所连接的两个极小值。反应路径是连接反应物与产物的，但是连接反应物和产物可以有不止一条路径。通过不同的过渡态连接，通过 IRC 计算，

以寻找真正的反应路径，也就是能量最低的反应路径。反应路径计算可以确认得到的过渡态就是连接反应物和产物的过渡态，一旦确认，还可以计算活化能(注意零点能校正)。运行 IRC，在 Gaussian 中，运行 IRC 的关键词是 IRC。

需要注意的是，IRC 计算是从过渡态开始的，在两个反应方向上各进行固定步骤的计算(默认是 6 步)。IRC 计算的方法是这样的：

①优化过渡态。

②进行频率分析，确认所得到的是过渡态，计算零点能，生成进行 IRC 计算的力矩阵运行 IRC，在鞍点的能量下降方向，寻找极小值。一般的，需要增大寻找的次数，从而尽可能的接近极小值。方法是设置 MaxPoints。

③确定反应势垒，一般还要进行更多的工作。

④对过渡态的高等级的能量计算。

⑤对反应物和产物进行优化和频率分析，得到零点能，进行高等级能量计算

### 14.2.6 势能面研究实例

我们现在用 Gaussian 的反应路径分析来研究甲醛的势能面。这个势能面上有很多极小值，包括甲醛、羟基卡宾以及 $H_2$ 和 CO。每一组之间都可以组合成不同的反应物产物对。这里研究两个反应

(1) 甲醛的解离: $CH_2O$ <--> CO + $H_2$

我们要确定反应过渡态的结构，预测反应的活化能。为此，我们需要以下信息：甲醛，氢分子，一氧化碳分子的考虑零点能的能量。过渡态的几何构型和零点能校正的能量。计算在 HF/6-31G(d)水平进行，结果如下

| | SCF 能量 | 零点能 | 总能量 |
|---|---|---|---|
| H2 | -1.12683 | 0.00968 | -1.11716 |
| CO | -112.73788 | 0.00508 | -112.7280 |
| H2 + CO | | | -113.84996 |

| H2CO | -113.86633 | 0.02668 | -113.83966 |
|---|---|---|---|

计算过渡态的能量，方法是：①过渡态几何构型优化，计算 SCF 能量;②频率分析，计算零点能;③IRC 计算，确认过渡态。

Example 8_03 CH2O --> H2 + CO IRC

①优化过渡态.首先考虑氧原子垂直于 CHH 平面的构型，同时增大 OCH 夹角。计算中设置 Opt=(TS，CalcFC)。CalcFC 一般对于过渡态的优化是有帮助的。得到的该点几何构型与猜测的结构接近，SCF 能量-113.69352

②频率分析:频率分析表明其有一个虚频，零点能 0.01774(校正后)，总能量-113.68578

③IRC 计算:IRC 计算需要优化好的过渡态和相应的力矩阵，得到的方法是从临时文件中获得(IRC=RCFC)，或在 IRC 计算的初始进行计算(IRC=CalcFC)。IRC 计算在输出文件末尾对计算进行总结，列出能量和优化的变量的值。第一个值和最后一个值是整条路径的起点和终点。在起点上，我们得到了一个类似甲醛分子的结构，可以认定该反应路线是通向甲醛的，在终点上，得到了一个 C-H 键伸长的结构，C-O 键略微缩短，也表明这条反应路线是通向解离分子的。

④计算活化能:IRC 计算确认了所得到的就是我们所要的过渡态，下面就可以计算活化能了。

| | 能量 | 活化能(kcal/mol) |
|---|---|---|
| 过渡态 | -113.67578 | |
| 反应物 | -113.83966 | 102.8(正向) |
| 产物 | -113.84996 | 109.3(反向) |

计算表明两个反应方向的势垒相似。

注意 IRC 得到的产物的能量不一定等于两个单独的体系的和，因为当 IRC 计算得到分子配合物的极小值，与两个分离体系的能量和有些差别。

(2) 1，2 氢迁移反应: $H_2CO$ <--> HCOH

现在用同样的步骤研究第二个反应。反式氢基卡宾的包含零点能的总能量是-113.75709，计算方法是 RHF/6-31G(d)。

1. 寻找过渡态。猜测过渡态在碳原子上的一个氢原子向氧原子方向迁移，处于同时与碳原子和氧原子作用的位置。

2. 对其进行的频率分析表明其位一阶鞍点，包含零点能的总能量为-113.67941。

3. 反应路径分析.IRC 分析得到的两个结构，一个类似于 HCOH，一个类似于 $CH_2O$，说明该结构为该反应的过渡态。

4. 活化能预测。计算得到的活化能为 100.6(正向)和 48.7(反向)kcal/mol。

### 14.2.7 IRC 的注意事项

虽然实际的反应结构（如极小点，极大点，鞍点等）在势能面上存在几何的和数学的意义，但不能简单推广到物理的和化学的意义。实际的分子是有动能的，这样它就可以不遵循反应路径。当然，计算得到的结果提供了最经济的反应途径。

### 14.2.8 等构反应(Isodesmic Reactions)

等构反应是指反应前后各种键的数量不变的反应，比如乙醛与乙烷生成丙酮和甲烷的反应，反应前后各种价键的数量都没有变化。由于这一特点，对这样体系的研究可以得到相当精确的结果。

Example 8_05 等构反应的反应焓变化

本例计算上面提到的反应的反应焓变，步骤如下：

1. 在 HF/6-31G(d)水平优化结构。

2. 进行频率分析计算零点能。

3. 在 B3LYP/6-311+G(3df，2p)水平计算单点能。

结果得到反应焓变-9.95kcal/mol，实验值-9.9+-0.3kcal/mol。

Example 8_06 通过等构反应确定二氧化碳分子生成焓。本例中利用等构反应 $CO_2 + CH_4 \text{-->} 2H_2CO$ 来确定二氧化碳分子的生成焓。原理如下：

dHcalc = 2 E0($H_2CO$) - (E0($CO_2$) + E0($CH_4$))

dHf($CO_2$) = -(dHcalc - dHf($CH_4$) + 2dHf($H_2CO$))

甲烷和甲醛的生成焓实验值分别为-16.0 和-25.0kcal/mol(0K)，计算方法同上例，所得到的反应焓变为 60.64kcal/mol，这样计算得到的二氧化碳的生成焓为-94.64kcal/mol。实验值为-93.96kcal/mol。

### 14.2.8 等构反应的局限

等构反应对于反应体系和生成焓的研究非常重要，但其也有明显的缺点，如下：

1. 必须依赖良好的实验数据，实验数据不准确，得到的生成焓自然也不可信
2. 该技术不能推广到活化势垒方面
3. 该技术不能用于实际上发生不了的等构反应
4. 不同的等构反应可以得到不同的生成焓数值。

Example 8_07 等构反应的局限

本例通过两个不同的等构反应计算乙烷的生成焓，研究理论：MP2/6-31G(d)//HF/6-31G(d)

反应一 丙烷 + 氢 --> 乙烷 + 甲烷

反应二 乙烷 + 氢 --> 2 甲烷

另外通过 6 个反应计算 SiF4 的生成焓，研究方法 MP2/6-31G(d，p)//HF/6-31G(d)


$SiH_4 + F_2 \text{-->} 2H_2 + SiF_4$ (i)


$SiH_4 + 4HF \text{-->} 4H_2 + SiF_4$ (ii)


$SiF_3H + HF \text{-->} SiF_4$ (iii)


$SiF_2H_2 + 2HF \text{-->} 2H_2 + SiF_4$ (iv)


$SiFH_3 + 3HF \text{-->} 3H_2 + SiF_4$ (v)



$SiH_4 + 4F_2 \text{-->} SiF_4 + 4HF$ (vi)

结果如下

| | | |
|---|---|---|
| 乙烷生成焓实验值 | -20.0+-0.1 | kcal/mol |
| 反应一 | -17.361 | |
| 反应二 | -22.258 | |
| $SiF_4$ 实验值 | -386.0+-0.3 kcal/mol | |
| (i) | -375.983 | |
| (ii) | -366.588 | |
| (iii) | -380.506 | |
| (iv) | N/A | |
| (v) | -376.112 | |
| (vi) | -385.379 | |

虽然得到的乙烷生成焓和实验值比较吻合，但两个结果之间竟然有高达 5kcal/mol 的差距，对于这样的简单的烃的体系仍然有这样大的差异，在使用这一方法时就不得不小心了。对于 $SiF_4$，不同反应得到的数据差别也很明显，虽然也有很符合的结果，但最大的差距竟然达到 20kcal/mol。同时注意这些硅化合物的生成焓本身的可靠性不高。

Exercise 8_01a~c 水和反应

计算两个反应的反应焓



$Li^+ + H_2O \text{-->} H_2OLi^+$ at 298.15K



$H_2O + H_2O \text{-->} (H_2O)_2$ at 373K

两个反应的实验值分别是-34.0±0.2kcal/mol 和-3.6±0.5kcal/mol

计算方法是 B3LYP/6-311+G(2df，2p)//B3LYP/6-31G(d)

由于本例中要计算 298.15K 和 373K 两个温度的水分子的热力学数据，所以，可以在一个计算中完成，输入文件如下

```
%Chk=water
#T RHF/6-31G(d) Freq=ReadIso
...
--Link1--
%Chk=water
%Nosave
#T RHF/6-31G(d) Geom=Check Freq=(ReacFC，ReadIso) Guess=Read Test
......
373.0 1.0 0.9135
16
1
1
```

计算得到的第一个反应反应焓变为-34.0kcal/mol。注意对 $Li^+$ 不能进行频率分析，其焓的校正为 1.5RT(只有平动能)。对于第二个反应，注意由于 DFT 方法在处理弱作用体系上有些困难，要确认所得到的分子是真正的极小值，而不是过渡态。本例中需要采用 Opt=CalcAll 来进行优化。计算结果为反应焓-2.9kcal/mol。

Exercise 8_02a，8_02b 键的解离

本例中通过势能面扫描研究键的断裂过程，研究的体系是 CH 键

| | | |
|---|---|---|
| CH | UMP4/6-311+G(d，p) | 键长范围 0.2~2.5 Å |
| CH4 | RQCISD(T)/6-311++G(d，p) 和 UQCISD(T，E4T)/6-311++G(d，p) | 键长范围 0.75~3.15 Å |

UQCISD 的 E4T 选项进行的是在 MP4(SDTQ)水平进行 MP4 计算，而不是默认的 MP4(SDQ)。计算中还需要设置的关键词有：IOP(2/16=1)表示在扫描中忽略对称性变化，Guess=(Always，Mix)表示将 HOMO 和 LUMO 轨道混合来消除自旋对称性的影响，并

且在每一个点都重新计算新的猜测波函数。下面是检查势能面扫描数据的方法：

将 HF，MP2，MP4，QCISD(T)不同水平计算的键能对键长作图利用这些图来分析键解离：限制性和非限制性方法的比较。

三重态对 QCISD 水平的贡献

对于 CH，UHF 曲线在其他曲线之上，相对而言，HF 的结果是最差的。MP2 的曲线比 MP3 和 MP4(SDTQ)曲线要高些，但三者相差不多。对于 CH4，UHF 得到的曲线远高于其他结果，MP2 的结果也比其他结果要高些，而其他各个计算方法得到的曲线基本相似。每一次提高微扰的次数，能量曲线就向低的方向移动。QCISD 曲线与 MP4 曲线很接近，在对于整个曲线的描述上，QCISD(T)比 MP4(SDTQ)的结果要好很多。限制性方法和非限制性方法得到的结果只在键分裂之后才显现出来，RHF 方法得到的曲线趋势就是错误的，因为其得到的结果是，当原子进一步远离时，能量继续上升，实际上当两个原子距离达到一定程度后，能量将基本保持不变。而对于 QCISD(T)方法，两者的差别不大，限制性方法得到的曲线在键解离后要略高于非限制性方法的结果。这说明，在描述键解离的过程时，非限制性方法的结果要比限制性方法好，特别是在采取低等级计算模型时。

Exercise 8_03 $H_2CO$ 的势能面

我们以前研究过 $H_2CO$ 的两个反应的势能面，得到了五个稳定点：其中三个极小值，甲醛，反式羟基卡宾以及一氧化碳和氢分子；两个过渡态分别连接甲醛和另外两个产物。

现在要做的，就是研究这两个产物之间的变化途径。反应分两步：

反式羟基卡宾 <--> 顺式羟基卡宾 <--> 一氧化碳 + 氢

在 HF/6-31G(d)水平研究这一问题，研究步骤是：

①寻找过渡态。

②确定得到的稳定点是过渡态，计算零点能。

③确定这一过渡态连接的两个极小值。

一个可能的连接顺式和反式结构的过渡态就是HCO平面与COH平面成90度的二面角。我们采用 Opt=QST3，分别给出两个异构体和这一猜测的构型。然后进行 IRC 计算，得到的是接近顺式和反式异构体的构型，说明这个过渡态结构就是所要找的过渡态。用同样的方法，可以得到有顺式异构体到一氧化碳和氢的反应的过渡态。

反应的活化能为

| | 正向 | 反向 |
|---|---|---|
| 反式 <--> 顺式 | 25.8 | 20.5 |
| 顺式 <--> 解离 | 68.0 | 131.6 |

这样就得到了关于 H2CO 的新的势能面。

## Exercise 8_04 原子电荷分析

这个练习采用非 Mulliken 布局分析方法计算原子电荷，考察这些结果。原子电荷计算并不是有量子化学理论推导出来的，所有的计算原子电荷的方法都是武断的。练习采用的方法有：Muliken 布局分析(默认)

Natural 布局分析(Pop=NPA)

采用 CHelpG 方法的 Breneman 静电势衍生电荷

采用 Merz-Kollman-Singh 方法的静电势衍生电荷

计算方法为 MP2/6-31G(d)。为了节省计算时间，在计算第二个以及后面的几个算例时可以采用在临时文件中的电子密度，Geom=Checkpoint，Density=(Checkpoint，MP2)，同时注意在第一个算例中加入 Density=MP2 从而采用 MP2 方法得到的电子密度来计算原子电荷，默认方法为 HF 方法。

计算的分子是丙烯阳离子。

Mulliken 方法得到的原子电荷，三个碳原子上都有一定的负电荷；Natural 方法的结果是，中间碳原子上是负电荷，其余原子上均为正电荷；CHelpG 和 MKS 方法得到的结果，也只有中间的碳原子上有负电荷。后面三个方法得到的中间碳原子上负电荷的值越

来越少。

Exercise 8_04 基团电荷

计算上例中的 CH2 和 CH 基团的电荷，结果如下

| | Mulliken | NPA | CHelpG | MKS |
|---|---|---|---|---|
| CH | +0.18 | -0.05 | -0.10 | +0.09 |
| CH2 | +0.41 | +0.52 | +0.47 | +0.45 |

Exercise 8_06 分子中的原子电荷和键级

分子中的原子理论(theory of atoms in molecules)，提供了另外的更加复杂的计算原子电荷和相关性质的方法。这一理论利用图论和电子密度函数来定义化学性质，如键和原子电荷。这样的理论有清楚的量子化学意义。Gassian 中的 AIM 关键词涉及到这一算法。这里用 AIM=BondOrders 来计算丙烯正离子的原子电荷和键级。计算的碳碳键键级为 1.4，碳氢键键级为 0.9。所有原子上都是正电荷。

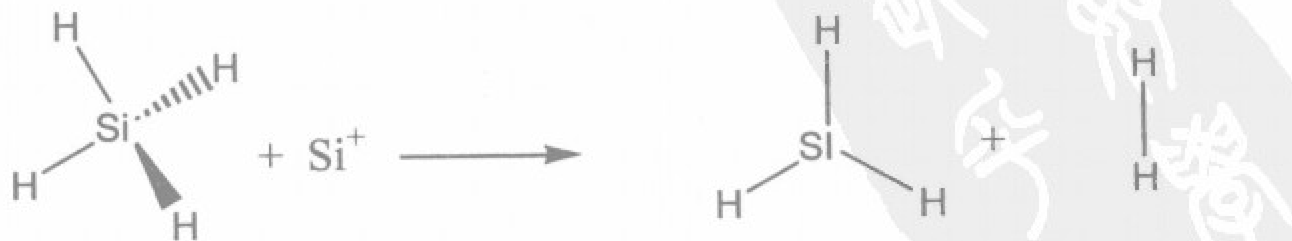
Exercise 8_07 Si+ 和硅烷的势能面

硅簇反应是一个新的领域，非常值得用电子结构方法研究。这个练习检验硅正离子进攻硅烷(SiH4)的势能面。这个反应是硅簇反应的中心：



Si+ + $SiH_4$ --> $Si_2H_2$+ --> $Si_3H_4$+ --> $Si_4H_6$+ --> $Si_5H_{10}$+ ……

每一步反应都生成氢，我们只研究第一个反应




在 Krishnan Raghavachari 的研究中，发现了如下的极小值



$SiH_4$.......Si+ $H_3Si$......$SiH^+$ $H_2Si$......$SiH_2^+$ $H_2Si$-$Si^+$......$H_2$

最右边的结构是产物配合物，结合能 1kcal/mol，在我们的研究中可以认为是反应的终点。

另外还有如下过渡态

H　H-H

Si—Si　H

确定哪一个是连接过渡态和的极小值就可以确认反应势垒。计算采用 HF/6-31G(d)进行频率分析和 IRC，采用 MP4 方法进行能量计算，IRC 计算中要包含下列关键词：

IRC=(RCFC，StepSize=30，MaxPoints=15) SCF=QC

这样的设置增加了两端搜索的点的数量。具体的计算方法是

* 进行频率分析，计算零点能，准备 IRC

* IRC 计算，确定与过渡态相连接的极小值

* UMP4/6-31G(d，p)计算能量

最终确认该过渡态连接的是 $H_3Si$-SiH+和 $H_2Si$-Si+......$H_2$

其他的极小值当然与其他的过渡态相连。有兴趣的可以继续寻找其他的过渡态，完成整个反应的势能面。

Exercise 8_08 等构反应

这里研究等构反应



CH3COX　+　H3CCH3　<-->　CH3COCH3 + CH3X

X = H，F，Cl

计算反应焓变，方法为 B3LYP/6-311+G(3df，2p)//B3LYP/6-31G(d)

结果为-9.95，16.71，7.14；实验值-9.9+-0.3，17.9+-1.3，6.6+-0.3

采用其他方法，HF 方法的结果很糟糕，MP2 方法过分考虑了电子相关，MP3 方法的结果也比较好。对于 AM1 方法，结果比 HF 方法还要差。

Exercise 8_09a~b 通过等构反应计算生成焓

通过等构反应研究氟代甲烷和苯的生成焓。所用反应为



CHF3 + 2CH4 --> 3CH3F



C6H6 + 6CH4 --> 3C2H6 + 3C2H4

结果为-54.27 和 23.89，实验值-55.9+-2.0，24.0+-0.2

练习 8.10 文件 8_10 一个 SN2 反应



研究 SN2 反应 Cl- + H3CF --> ClCH3 + F-

方法如下

过渡态结构优化

过渡态频率分析

从过渡态的 IRC 分析

寻找中间体两个极小值的几何结构

频率分析计算零点能

得到的过渡态是 Cl......CH3.......F

两个极小值是 F-......CH3Cl 和 CH3F......Cl-



# 第十五章　激发态计算

## 15.1 目的

本章探讨激发态的计算。可以完成的任务有：①用 CIS TD 和 ZINDO 方法计算紫外吸收光谱（可用从这个网址 http://www.sg-chem.net/swizard/上下载的软件，将高斯的计算结果转换成可用于 ORIGIN 作图的数据，数据是进行了洛伦兹展宽的)；②可用 CIS 方法优化激发态，研究光化学反应中反应物的构型与机理的关系；③可以计算发射光谱（详见论坛上相关的讨论这一部分）。与上面的方法相比，CASSCF 方法的计算效果要更好。不过这种方法对计算者的要求很高。希望感兴趣的朋友仔细的研究高斯自带的例子和有关的讨论再做尝试。磨刀不误砍柴功。需要特别提出的是 CIS 计算对内存的要求也是比较高的。

激发态是指分子体系的稳定的，高能级的电子结构状态。比如在高能紫外可见光谱中的激发态的分子。激发态在化学的很多领域都有用，包括光化学、电子光谱。对于激发态分子的模拟是困难的，因为很难避免体系向基态变化。模拟激发态的理论很少，在 Gaussian 中，提供的是结构相关方法(Configuration Interactionapproach)，采用 Hartree-Fock 单置换，所以也被称为 CI-Singles。这一方法被认为是很多分子激发态的零级处理的有效方法。在定性上有比较好的结果，但在定量方面，并不总是好的。和 Hartree-Fock 方法一样，CI-Singles 方法也不昂贵。ZINDO 是半经验方法，用的不多。TD 是含时密度泛函方法，计算结果比 CIS 方法要好。据说该方法不能用于优化，到目前为止，还未系统地做过激发态的计算，只做过几个练习。ZORK 是专门做光谱的，在这方面给了我很多帮助，在此表示感谢。

## 15.2　运行激发态计算

下面是激发态计算的关键词

| | |
|---|---|
| CIS | 进行 CI-Silgles 激发态计算，这是方法关键词，在其前面可以加上 R 和 U 作为闭壳层分子和开壳层分子的标识。 |
| CIS=(Root=n) | 确定研究哪一个激发态，默认为 1 |
| CIS=(NStates=n) | 确定研究的激发态的数量。默认为 3 |
| CIS=50-50 | 同时计算单重态和三重态。Triplets 选项为计算单重态，默认为单重态。当选择 Triplets 时，一定要设置 NStates 数量。 |
| CIS=Read | 从临时文件中读入初始猜测。用于利用前一个工作中的结果进行计算，与 Guess=Read 和 Geom=Check 一起使用。 |
| Density=Current | 要求计算激发态的布局分析 |
| Pop=Reg | 要求较详细的布局分析结果，包括分子轨道系数 |

Example 9_01 乙烯的激发态

本例计算乙烯的最低的四个激发态。乙烯的激发态已经有了很好的研究，最低的四个如下

| | 多重度 | Modern 标记 | Mulliken 标记 | 跃迁 |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 3 | B1u | T | pi-->pi* |
| 2 | 3 | B3u | TR | pi-->3s |
| 3 | 1 | B3u | R | pi-->3s |
| 4 | 1 | B1u | V | pi-->pi* |

计算设置如下

# RCIS=(NStates=2，50-50)/6-31+G(d) Test

由于既需要单重态，也需要三重态，所以设置 50-50，每个状态计算两个。注意这里使用了弥散基组，弥散基组在计算过渡态方面有好的结果。输出文件中有

Excited State 1：Triplet-B1U 3.7768eV 328.27 nm f=0.000

多重度　对称性 激发能　　　　　振荡强度

8 --> 11　0.52952

跃迁轨道数　激发态波函数系数

8 --> 17　-0.45942

This State for optimization and/or second-order correction：

Total Energy，E(Cis) = -77.8969983928 激发态能量

Copying the Cisingles density for this state as the

1-particle RhoCI density。

计算结果是

| | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|
| 对称性 | 3B1u | 3B3u | 1B3u | 1B1u |
| 能量 | 3.78 | 7.43 | 7.83 | 7.98 |
| 实验值 | 4.36 | 7.66 | 6.98 | 7.15 |

总的说计算的结果与实验值符合的不错，更加精确的结果就需要大的基组计算了。

## 15.3　激发态优化和频率分析

在 Gaussian 中可以进行激发态的优化和频率分析。步骤是，首先进行能量计算得到激发态，然后在此结构基础上进行结构优化和频率分析。

Example　9_02 甲醛的激发态优化。下面是输入文件

```
%Chk=es_form
#T RCIS/6-31+G(d) Test
Formaldehyde Excited States
0 1
 Ground sate molecule specification
```

--Link1--

%Chk=se_form

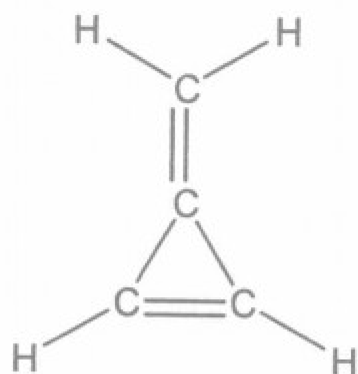
%NoSave

#T RCIS(Root=1，Read)/6-31+G(d) Opt Freq Geom=Check Guess=Read Test 第一个步骤计算最低的三个激发态，第二步骤是利用其结果进行结构优化和频率分析。在本例的计算中，得到的激发态出现了虚频，其结构显示碳原子要离开原子平面。由于原来的分子结构中，所有原子都在同一平面上，所以，也得到一个共平面的激发态结构。这样，就要设法产生几个正确的结构。(激发态的结构优化目前没有包含内坐标冗余，所以在初始结构中定义一个平面结构，得到的激发态结构就也是共平面的)。

Exercise 9_01 亚甲基环丙烯的激发态。亚甲基环丙烯在二十世纪八十年代中期发现的，其紫外光谱有三个峰。

| 位置(nm) | 对称性 | 能量(ev) | 相对面积 |
|---|---|---|---|
| 309 | 1B2 | 4.01 | 0.2 |
| 242 | 1B1 | 5.12 | 0.01 |
| 206 | 1A1 | 6.02 | 1.5 |

该分析结构如下




半经验方法的计算结果显示在 1A1 下面另一个 1B1 的激发态，最初的解释为其可能被 206 峰掩盖了。

在 MP2/6-31G(d)水平进行结构优化，然后进行激发态计算。# RCIS(NStates=5)/6-31+G(d)

Density=All Test

得到了五个激发态，如下

| 状态 | 对称性 | 能量(eV) | | 强度 |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 1B2 | 5.48 | 4.01 | 0.05 |
| 2 | 1B1 | 5.91 | 5.12 | 0.02 |
| 3 | 1A2 | 6.30 | | 0.0 |
| 4 | 1B1 | 6.38 | | 0.03 |
| 5 | 1A1 | 6.41 | 6.02 | 0.37 |

得到的一，二，五三个激发态都与实验符合。

对于第三个和第四个，第三个激发态的强度为零，自然观测不到，第四个激发态的强度很弱，而且与第五个激发态位置相近，也被其掩盖了。下面得到的是偶极矩和原子电荷

| 方法 | 偶极矩 | C1 | C2 | C3 | C4 |
|---|---|---|---|---|---|
| SCF | -2.39z | -0.5 | -0.2 | -0.1 | -0.1 |
| CI 1-Particle | 4.75z | -0.004 | -0.06 | -0.4 | -0.4 |
| CI | 2.56z | -0.2 | -0.2 | -0.3 | -0.3 |

两个激发态偶极矩计算的结果都表明偶极矩的符号变化，其中 CI 1-particle 方法夸大了这一变化，这表明了在激发态电子密度的迁移。这一计算偶极矩的方法仍然利用了传统的方法，由于其根据波函数的平方来进行计算，就倾向于产生这样的趋势。据此，我们强烈推荐采用波函数的解析导数来进行偶极矩计算。设置为 Density=CI 或在 CI-Silgles 中的 Density=Current

Exercise 9_02 甲醛的激发态优化，确定甲醛第一激发态的结构，比较红外光谱。下面是分子的 Z-矩阵

C

O 1 RCO

```
X 1 1.0 2 ACO
H 1 RCH 3 ACH 2    90.
H 1 RCH 3 ACH 2 -90.
RCO=1.25
RCH=1.08
ACO=145.0
ACH=60.
```

这里使用了虚原子，使得对于分子的描述更加简单，这个分子也不再是共平面的结构。

计算采用校正因子 0.8929，结果如下

| | 计算值 | 校正值 | 实验值 |
|---|---|---|---|
| 平面外弯曲 | 495 | 442 | 683 |
| CH2 摇摆 | 978 | 873 | 898 |
| CH2 剪式 | 1426 | 1273 | 1290 |
| CO 伸缩 | 1647 | 1471 | 1173 |
| 对称 CH 伸缩 | 3200 | 2857 | 2847 |
| 反对称 CH 伸缩 | 3295 | 2942 | 2968 |

基本与实验值相符

Exercise 9_03 丙烯醛的激发态优化

丙烯醛的激发态结构仍然是平面结构

Exercise 9_04a~b 苯的激发态优化。在 CI-Singlets 方法的研究过程中，我们可以得出结论，CI-Singlets 方法的成功很大程度上依赖所选用的基组，弥撒的激发态往往需要在分裂的价键轨道基组上增加弥散函数。苯是这一结论的好的例子。苯的激发态研究也显示了如下两点。

①理论预测必须与高精度的实验比较。允许跃迁可以与普通的单光子光谱结果比较，但禁阻跃迁要有多光子实验证明。

②当需要确定预测的和观测的状态时，必须应用激发态的对称性。一般的，Gaussian提供激发态的对称性，但当不能提供时，需要检验跃迁的波函数。

本例中，没有使用弥散基组得到的激发态与实验结果相差较大，缺少了三个低能量的激发态，而使用弥散基组的计算结果与实验吻合较好。

Exercise 9_05a~b 使用CASSCF方法研究激发态，练习使用CASSCF(Conplete Active Space Multiconfiguration SCF)方法。研究体系为 Exercise 9.3 研究的丙烯醛。在 Exercise 9.3 中，第一激发态的能量相差较大，本练习试图寻找减小误差的办法。CASSCF 计算在SCF计算基础上增加了完全电子相关计算。由于SCF计算有倾向基态的趋势，CASSCF是其的改进。关键词就是 CASSCF，需要两个参数，即活性空间的(Active Space)电子数量和轨道数量。活性空间指 CI 计算中的轨道。活性空间的电子从 HOMO 轨道中取得，轨道由活性空间电子的 HOMO 轨道和一些 LUMO 轨道组成。例如一个单重态体系的CASSCF(4，6)，表示活性空间由两个 HOMO 轨道(4 个电子)和 4 个 LUMO 轨道组成。Guess=Alter 用于指定组成活性空间的轨道。一个快速的 Guess=Only 和/或 Pop=Full 计算用于生成具体的轨道信息，来确定参与活性空间的轨道。采用 CASSCF 方法确定丙烯醛的第一激发态能量，需要如下步骤，运行 UHF/STO-3G Pop=NaturalOrbitals 计算三重态丙烯醛的初始轨道和对称性，选择将要组成活性空间的轨道。由于第一激发态电子由氧原子的孤对电子跃迁到 CO 键的 pi 轨道，所需要的组成活性空间的轨道就要包括氧的孤对电子以及羰基的 pi 轨道。在 6-31G(d)基组确定基态和激发态的能量。由于 CASSCF波函数很难收敛，我们需要做如下工作: 运行CASSCF(6，5，UNO)/STO-3G Guess=(Read，Alter)计算三重态丙烯醛，改进临时文件中的轨道。之所以采用三重态，是因为它比较容易收敛。从 STO-3G 的波函数，6-31G(d)基组进行第二个计算。采用 6-31G(d)基组计算能量，然后，在前一个计算得到的波函数基础上，设置多重度为 1，Geom=Check，进

行计算，这里需要给出 NRoot=2 来确定激发态。运行另一个 CASSCF(6，5)/6-31G(d)计算得到基态能量，方法与得到激发态结果的方法相同。希望大家在用量化软件作研究时，黑箱的确省事，但若是如此使用软件，做的工作也不会很好。所以基本功还是要扎实。CASSCF 方法不再是个黑箱子，它需要使用者的参与，而且必须很小心，很有耐心。注意从默认的猜测进行的 CASSCF 计算几乎肯定是要失败的。选择合适的活性空间轨道需要对所研究的体系有深刻的认识。

下面是计算的具体方法

首先是第一组计算，检验轨道，确定活性空间组成。

```
%Chk=acro_cas
#T UHF/STO-3G Test Pop=NaturalOrbotals
UHF on triplet acrolein at CAS(6，5) 6-31G(d) geometry
0 3
 molecule specification
--Link1--
%Chk=acro_cas
#T CAS(6，5，UNO) Guess=(Read，Only) Test Geom=Check
......
```

下面是从第二次得到的收敛的波函数的对称性。

```
Orbital Symmetries:
        Occupied (A') (A') (A') (A') (A') (A") (A') (A') (A')
                 (A') (A') (A') (A") (A') (A")
        Virtual  (A") (A') (A') (A') (A') (A') (A') (A')
```

活性空间要由 4 个最高占据轨道和一个最低空轨道组成。我们需要四个 A"和一个 A'轨道，这样，我们就必须将第 6 号轨道与 13 或 15 号轨道置换。这样，我们就必须检验这些轨道究竟代表什么，在分子的什么地方。这里，15 号轨道在氧原子的 2px，2py 轨道

上有很大的系数，而其他几乎为零，所以需要保留这条轨道。这样，就要置换 6 和 13 号轨道，输入文件如下：

```
%Chk=acro_cas
#T CAS(6，5，UNO)/STO-3G Test Geom=Check Guess=(Read，Alter)
CAS 6，5 Using triplet UNO orbitals
0 3
! Bring A" into the active space
6 13
```

这个计算的输出文件就是新的三重态的 CASSCF 表述。我们要用这个结果进行进一步的计算，首先是更大基组的 CASSCF 计算，然后是单重态的 CASSCF 计算。

```
--Link1--
%Chk=acro_cas
#T CAS(6，5)/6-31G(d) Test Geom=Check Guess=Read
CAS 6，5 in extended basis set
0 3
--Link1--
%Chk=acro_cas
#T CAS(6，5，NRoot=2)/6-31G(d) Test Geom=Check Guess=Read)
Singlet n-pi state (should have similar orbitals)
0 1
```

最后是基态的能量计算

```
--Link1--
%Chk=acro_cas
%NoSave
#T CAS(6，5)/6-31G(d) Test Geom=Check Guess=Read
```

Ground state starting from excited state orbitals

0 1

最终得到的能量差是 4.035eV，与实验值 3.71eV 比较，已经很接近了。

练习 9.6 文件 9_06a~d CASSCF 方法研究丁二烯光化学。当光照射丁二烯分子时，分子由基态升至激发态，然后激发态又要通过一个非辐射(不发射光子)衰减回到基态势能面。这个非辐射衰减有两个方法解释。传统观点认为分子从激发态的势能面通过其和基态势能面的最接近的点转到基态的势能面，这一点上，激发态的势能面仅比基态势能面高一点。另外的观点认为，存在一个区域，两个势能面相交，跃迁在相交的区域完成。具体描述可以是，丁二烯(包括顺式和反式，我们这里讨论的是顺式)首先受激跃迁至第一激发态，这一激发态是单重态的 1Bu 状态，表示的是 pi 体系的 HOMO 到 LUMO 的跃迁。第二激发态是 1Ag 状态，表示的是 HOMO 到 LUMO 的双重跃迁，这两个激发态的顺序并不清楚，但是 1Bu 在飞秒的时间内很快转换到 1Ag。然后反应从 1Ag 状态的势能面变化到接近，穿过基态的势能面，在接近或穿过基态势能面的时候，分子降到基态。

本练习只研究这个体系的一小部分，在基态结构下研究三个状态的相对能量，并确定两个势能面相交的点。对于基态，完成如下步骤，在 RHF/3-21G 水平检验轨道，来确定活性空间。这里将采用 4 电子空间，6 条活性轨道。轨道要包括 pi 轨道，并且具有 A2，B1 对称性(对应两个激发态的对称性)使用选区的活性空间，在基态进行一系列态平均(State Average)4，4 CAS 计算。一般的，CAS 计算优化轨道和所研究状态的波函数，而态平均计算提供符合所需要的群的所有轨道的最佳描述。在这个计算中，需要定义 NRoot 选项，在其所指定的状态和基态之间的所有状态都将要被平均化。同时，各个状态的权重也需要提供。这里我们关心最低的三个状态，所以，NRoot=3，设权重=0.333333。我们将在 3-21G，4-31G，6-31G(d)，6-31+G(d)四个基组水平上运行平均化。在最后一个计算的设置行设定#P 选项来输出各个状态的表述。表述如下

VERTOR EIGENVALUES CORRESPONDING EIGENVECTOR

1  -154.87477374  0.95038483  -0.32993992E-01 ............

状态序号  能量  各个电子结构的系数

下面是4，4 CAS 计算中的前两个激发态结构

PRIMARY BASIS FUNCTION=1  2  1  2

2  SYMMETRY TYPE=0

结构序号

1  2

1  3

活性空间中的电子位置

3  SYMMETRY TYPE=0

1  3

1  3

结构 2 是单重激发态，一个电子从活性空间的第二条轨道跃迁到第三条轨道，结构 3 是双重激发态，活性空间第二轨道中的两个电子都跃迁到第三轨道。计算完成后，表征两个激发态，比较能量， 可以进行第二系列的 4，6CAS 计算，考察结果的变化，研究相交点，步骤如下：

①以已经得到的结构为起点，设置 UHF/STO-3G Guess=Mix Pop=NaturalOrbitals NoSymm 计算，检验轨道。

②建立好的 CAS 体系，运行两次 4，4CAS 态平均计算，在第一次运算中采用 STO-3G 基组，设置 UNO，NoFullDiog 和 CASSCF 关键词；第二个计算中采用 4-31G 基组。两个计算都有 NoSymm 关键词。

③运行 CAS Opt=Conical，Nosymm，iop(1/8=5)确定相交点。在优化的相交点的结构上运行态平均计算，采用 4-31G 基组，部分结果如下。

| 方法 | 激发态 1 | 激发态 2 | 能量差 |
|---|---|---|---|
| CAS(4，4)/6-31+G(d，p) | 2 1Ag | 1 1Bu | 0.03702 |

CAS(4，6)/6-31+G(d，p)　　2 1Ag　　　　　1 1Bu　　　　　0.00540

两个结果中，1Ag 的能量都比 1Bu 低，随着方法的改善，能差减小。增加 MP2 计算可以进一步缩小这个差距。这个寻找相交点的计算还是成功的，这一结构上得到的基态和激发态的差距仅有 0.00014Hartree。



# 第十六章 溶液中的计算

## 16.1 目的

进行液相中分子的构型、频率、吸收光谱和反应机理的研究。可以这么说，气相中能进行的研究在液相中都能进行。

到目前为止，我们所研究的体系都是气相的。气相体系可以是很多体系的近似，但是对于溶液中的反应就不合适了。实际上，在气相和溶液中，分子性质、过渡态等都有区别。比如，溶液产生的静电场的作用就会给分子性质带来很大影响。在此需要特别指出的是溶液中的计算是通过用模型模拟溶液来实现的。因此计算效果和所能处理的分子和模型是有关的。

## 16.2 高斯自带的练习和理论模型介绍

### 16.2.1 反应场模型

非水溶液体系的一个理论模型是自洽反应场模型(Self-Consistent ReactionField，SCRF)。这个方法将溶剂描述为连续的，均一的，介电常数 espon：反应场。溶质处于溶剂内的空穴中。按照对空穴和反应场的定义而有了不同的理论模型。

（1）最简单的模型是 Onsager 反应场，这一模型中，溶质占据了溶剂场内的一个固定的球形的空穴，半径 a0.分子的偶极诱导中间体的偶极，溶剂偶极产生的电场与分子偶极相互作用。关键词 SCRF=Dipole。这个计算需要先计算研究分子的体积。Onsager 模型的局限：偶极矩为 0 的体系中，溶剂对这一模型没有任何贡献，其计算的结果与气相的结果是一样的。

（2）Tomasi 的极化统一模型(Polarized Continuum Model，PCM)定义的空穴，由一系列互相连接的原子球组成，溶液的极化作用采用数字积分，而不是 Onsager 方法中的

解析积分。另外两个等密度方法采用的也是数字积分。这一方法关键词为 SCRF=PCM。

（3）等密度 PCM 方法(Isodensity PCM，IPCM)将空穴定义为分子的等密度面，这个等密度面通过迭代产生，直到其形状不再发生变化。SCRF=IPCM。

（4）等密度面是由分子的形状产生的，是空穴的自然的、直接的表述。但是，等密度面与电子密度也有必要进行耦合，自洽等密度极化统一场模型(Self-consistentIsodensity Polarized Continuum Model，SCI-PCM)考虑了这一点，它在等密度面的迭代过程中考虑了溶剂的影响，包含了溶剂能，而溶剂能本身又与等密度面相关。关键词 SCRF=SCIPCM。

### 16.2.2 运行 SCRF 计算

Gaussian 中的 SCRF 关键词表示了 SCRF 计算。进行 SCRF 计算需要输入溶剂的参数。各个方法所需要的参数如下。

| 模型 | 所需参数 | 举例 |
| --- | --- | --- |
| SCRF=Dipole | a0(A) epson | 2.92 2.0 |
| SCRF=PCM | epson pts/sphere | 2.0 100 |
| SCRF=IPCM | epson | 2.0 |
| SCRF=SCIPCM | epson | 2.0 |

epson 是溶剂的介电常数，本例中采用的是环己烷的数值 2.0。

### 16.2.3 分子体积计算

Gaussian 为 SCRF=Dipole（表示用 Onsager 模拟溶液）计算提供了分子体积计算。在运行单点能计算时使用 Volume 关键词将计算 $A_0$.如。下面是甲醛 RHF/6-31+G*计算得到的结果：

Recommended a0 of SCRF calculation = 2.92 angstrom (5.51 bohr)

考虑到周围溶剂分子的范德华半径，这一结果比实际计算的值大 0.5 埃。

Emaple 10_01a~b 溶剂中二氯乙烷旋转异构体的能量差异

研究反式和偏转异构体在不同环境中的能量差异。计算偏转异构体在环己烷(epson=2.0)中的 SCRF 单点能，分别采用 HF 和 MP2 等级的 Onsager 模型(a0=3.65)，采用 B3LYP 水平的 IPCM 模型。所用基组为 6-31+G(d)。也计算在气相中的能量以及反式异构体的 IPCM 计算。(由于反式异构体偶极矩为 0，没有必要进行 Onsager 计算)。在计算 SCRF 的同时，输出文件也给出气相的结果。气相结果在第一个 IPCM 迭代计算中给出。在 IPCM 计算中，溶液中的能量在 SCF 描述部分给出，寻找含有 Converfence Achieved 的信息。对于 Onsager 模型计算，溶液中的能量标识为 Total energy(include solvent 三陵 energy)。在 SCF 计算中，溶液中的能量在 SCF 迭代中产生，但对于 MP2 计算，只有在 SCF 总结描述部分的能量包含了所有信息。

本例中，要求设置 SCF=Tight。下面是计算结果。

| | 气相 | | |
|---|---|---|---|
| | HF | MP2 | B3LYP |
| 反式 | -997.03286 | -997.55740 | -999.02324 |
| 偏转 | -997.02974 | -997.55499 | -999.02043 |

| | 环己烷 | | |
|---|---|---|---|
| | Onsager | Onsager | IPCM |
| | HF | MP2 | B3LYP |
| 反式 | - | - | - |
| 偏转 | -997.03075 | -997.55583 | -999.02254 |

能量差(偏转-反式)(kcal/mol)

| | | | | 实验 |
|---|---|---|---|---|
| 气相 | 1.96 | 1.51 | 1.76 | 1.20 |
| 环己烷 | 1.32 | 0.99 | 1.46 | 0.91 |

溶剂效应-0.64 -0.52 -0.30 -0.29

IPCM 方法得到最佳结果。这一体系的气相研究中已经显示，电子相关有很大的作用，因此包含电子相关的方法得到好的结果也就可以理解了。

Emaple 10-02a~c 甲醛在乙腈中的振动频率。乙腈具有很高的介电常数，达到35.9，对溶质往往产生很大影响。研究方法如下（可以认为这是 Onsager 模型的计算步骤；SCIPCM 不需要计算分子体积）：

在 HF/6-31+G(d)水平的基态优化

分子体积计算

SCRF 结构优化

SCRF 频率分析

采用的方法分别是 Onsager 和 SCIPCM 方法，得到的空穴半径 3.65。

乙腈对分子结构没有大的影响，O-C-H 键角有 0.3-0.4 度的变化，下面是频率比较

| | B1 | B2 | A1 | A1 | A1 | B2 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 气相计算 | 1190 | 1227 | 1489 | 1792 | 2829 | 2896 |
| 实验 | 1167 | 1249 | 1500 | 1746 | 2782 | 2843 |
| 溶液 Onsager | 1202 | 1222 | 1488 | 1766 | 2848 | 2924 |
| SCIPCM | 1205 | 1223 | 1485 | 1757 | 2860 | 2934 |
| 实验 | | 1247 | 1503 | 1723 | 2797 | 2876 |

计算的结果基本与实验值吻合，溶剂对溶质的主要振动产生了明显的作用。

Exercise 10_01a~c 二氯乙烷旋转异构体的能量差异

在液态二氯乙烷(epson=10.1)和乙腈(epson=35.9)中研究旋转异构体的能量差异实验值分别为 0.31 和 0.15kcal/mol。分别采用 Onsager(HF，MP2)和 IPCM(B3LYP)模型，6-31+G(d)基组。

[16] Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density[J]. Phys Rev B, 1988, 37(2): 785-789

[17] Becke A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange[J]. J Chem Phys, 1993, 98(7): 5648-5652

[18] Deng L, Branchadell V, Ziegler T. Potential energy surfaces of the gas-phase SN2 reactions X- + CH3X = XCH3 + X- (X=F, Cl, Br, I): A comparative study by density functional theory and ab initio methods[J]. J Am Chem Soc, 1994, 116(23): 10645-10656

[19] Schreckenbach G, Ziegler T. Calculation of NMR shielding tensors using Gauge-including atomic orbital and modern density functional theory[J]. J Phys Chem, 1995, 99(2): 606-611

[20] Schreckenbach G, Ziegler T. The calculation of NMR shielding tensors based on density functional theory and the frozen-core approximation[J]. Int J Quantum Chem, 1996, 60(3): 753-766

[21] Hong G, Lin X, Li L, et al. Linkage isomerism and the relativistic effect in interaction of lanthanoid and carbon monoxide[J]. J Phys Chem A, 1997, 101 (49): 9314-9317

[22] Lu H G, Li L M. Density functional study on zerovalent lanthanide bis(arene)-sandwich complexes[J]. Theor Chem Acc, 1999, 102(1-6): 121-126

[23] Roy A K, Singh R, Deb B M. Density functional calculations on triply excited states of lithium isoelectronic sequence[J]. Int J Quantum Chem, 1997, 65(4): 317-332



# 参考文献：

[1] 徐光宪，黎乐民，王德民. 量子化学基本原理和从头计算法. 北京：科学出版社，1999。

[2] 王志中. 李向东. 半经验分子轨道理论与实践. 北京：科学出版社，1981。

[3] 王志中. 现代量子化学计算方法. 长春：吉林大学出版社，1998

[4] 唐敖庆. 量子化学. 北京：科学出版社，1982。

[5] 林梦海. 量子化学计算与应用. 北京：科学出版社，2004。

[6] Æleen Frisch，Michael J. FrischGary W. Trucks. Gaussian 03 User's Refrence.

[7] Zork 译. Gaussian 03 中文用户参考手册（修订版）

[8] Zork 译. Explorer Chemistry with Electronic Structure Methods 中译本和英文原本

[9] 郭勇.高斯使用指南. 2004, 8

[10] Hohenberg P，Kohn W. Inhomogeneous electron gas[J]. Phys Rev，1964，136(3B): B864-B871

[11] Kohn W，Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects[J]. Phys Rev，1965，140(4A)：A1133-A1138

[12] Becke A D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior[J]. Phys Rev A，1988，38(6)：3098-3100

[13] Vosko S H，Wilk L，Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis[J]. Can J Phys，1980，58(8): 1200-1211

[14] Perdew J P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas[J]. Phys Rev B，1986，33(12)：8822-8824

[15] Perdew J P，Burke K，Wang Y. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system[J]. Phys Rev B，1996，54(23): 16533-16539

Exercise 10_04a~c N-甲基-2-硝基-乙烯基胺在溶液中的旋转势垒，计算 C=C 键在邻二氯苯(epson=9.9)中的旋转势垒。步骤如下

采用 Onsager 方法，RHF/6-31G(d)基组优化溶液中的结构，确定连接两个极小值的过渡态。注意在溶液中进行优化，进行频率分析计算。在 B3LYP/6-31+G(d)水平下，采用同样 SCRF 方法计算能量，计算旋转势垒。实验值 21.10kcal/mol，计算得到的 Z-型到 E-型的势垒为 29.54kcal/mol。在气相中势垒为 41.8kcal/mol。

Exercise 10_05a~b 利用呋喃康醛比较 SCRF 方法

在乙醚溶液中比较两种呋喃康醛构型的能量差异。实验值为-0.53kcal/mol。

结果为

| | |
|---|---|
| HF/6-31+G(d) SCRF=Dipole | -0.13 |
| MP2/6-31+G(d) SCRF=Dipole | -0.60 |
| B3LYP/6-31+G(d) SCRF=IPCM | -0.39 |
| B3LYP/6-31+G(d) SCRF=SCIPCM | -0.10 |

